

**Family list****16 family members for: CN1343314**

Derived from 11 applications

[Back to CN134](#)

- 1 **Optical compensatory sheet and liquid crystal display**  
Inventor: MURAYAMA MASAHICO; NISHIURA YOSUKE; (+1)  
EC: G02B5/30L; G02F1/13363G  
Applicant: FUJI PHOTO FILM CO LTD (JP)  
IPC: G02B5/30; G02F1/13363; G02B5/30 (+3)  
Publication info: **AT288085T T** - 2005-02-15
- 2 **Elliptic polarizer formed of transparent protective layer, polarizer layer, transparent support and optical anisotropic layer of liquid-crystal molecules**  
Inventor: MORI HIROYUKI  
EC: G02B5/30L  
Applicant: FUJI PHOTO FILM CO LTD  
IPC: G02B5/30; G02B5/30; (IPC1-7): G02B5/30  
Publication info: **AU2826200 A** - 2000-10-04
- 3 **Elliptic polarizer formed of transparent protective layer, polarizer layer, transparent support and optical anisotropic layer of liquid crystal molecules**  
Inventor: HIROYUKI MORI (JP)  
EC: G02B5/30L  
Applicant: FUJI PHOTO FILM CO LTD (JP)  
IPC: G02B5/30; G02B5/30; (IPC1-7): G02B5/30  
Publication info: **CN1177236C C** - 2004-11-24  
**CN1343314 A** - 2002-04-03
- 4 **Optical compensatory sheet and liquid crystal display**  
Inventor: MURAYAMA MASAHICO (JP); NISHIURA YOSUKE (JP); (+1)  
EC: G02B5/30L; G02F1/13363G  
Applicant: FUJI PHOTO FILM CO LTD (JP)  
IPC: G02B5/30; G02F1/13363; G02B5/30 (+3)  
Publication info: **DE69828733D D1** - 2005-03-03
- 5 **Optical compensatory sheet and liquid crystal display**  
Inventor: MURAYAMA MASAHICO (JP); NISHIURA YOSUKE (JP); (+1)  
EC: G02B5/30L; G02F1/13363G  
Applicant: FUJI PHOTO FILM CO LTD (JP)  
IPC: G02B5/30; G02F1/13363; G02B5/30 (+3)  
Publication info: **DE69828733T T2** - 2005-12-29
- 6 **Optical compensatory sheet and liquid crystal display**  
Inventor: MURAYAMA MASAHICO (JP); NISHIURA YOSUKE (JP); (+1)  
EC: G02B5/30L; G02F1/13363G  
Applicant: FUJI PHOTO FILM CO LTD (JP)  
IPC: G02B5/30; G02F1/13363; G02B5/30 (+3)  
Publication info: **EP0911656 A2** - 1999-04-28  
**EP0911656 A3** - 2000-07-05  
**EP0911656 B1** - 2005-01-26
- 7 **ELLIPTIC POLARIZER FORMED OF TRANSPARENT PROTECTIVE LAYER, POLARIZER LAYER, TRANSPARENT SUPPORT AND OPTICAL ANISOTROPIC LAYER OF LIQUID-CRYSTAL MOLECULES**  
Inventor: MORI HIROYUKI (JP)  
EC: G02B5/30L  
Applicant: FUJI PHOTO FILM CO LTD (JP)  
IPC: G02B5/30; G02B5/30; (IPC1-7): G02B5/30 (+1)  
Publication info: **EP1164391 A1** - 2001-12-19  
**EP1164391 A4** - 2005-02-09
- 8 **CELLULOSE ACETATE FILM, PRODUCTION THEREOF, OPTICAL COMPENSATION SHEET, AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY**  
Inventor: MURAYAMA MASAHICO  
EC:  
Applicant: FUJI PHOTO FILM CO LTD  
IPC: C08J5/18; B29C41/24; C08L1/12 (+16)  
Publication info: **JP2000154261 A** - 2000-06-06
- 9 **Optical compensatory sheet comprising cellulose acetate support and**

**optically anisotropic layer, an ellipsoidal polarizing plate, and a liquid crystal display**

**Inventor:** MURAYAMA MASAHIKO (JP); NISHIURA YOSUKE (JP); (+2) **Applicant:** FUJI PHOTO FILM CO LTD (JP)

**EC:** G02B5/30L; G02F1/13363G

**IPC:** G02B5/30; G02F1/13363; G02B5/30 (+5)

**Publication info:** **US6778242 B1** - 2004-08-17

**10 Cellulose acetate film**

**Inventor:** MURAYAMA MASAHIKO (JP); NISHIURA YOSUKE (JP); (+2) **Applicant:** FUJI PHOTO FILM CO LTD (US)

**EC:** G02B5/30L; G02F1/13363G

**IPC:** G02B5/30; G02F1/13363; G02B5/30 (+2)

**Publication info:** **US7136126 B2** - 2006-11-14

**US2004233363 A1** - 2004-11-25

**11 ELLIPTIC POLARIZER FORMED OF TRANSPARENT PROTECTIVE LAYER, POLARIZER LAYER, TRANSPARENT SUPPORT AND OPTICAL ANISOTROPIC LAYER OF LIQUID-CRYSTAL MOLECULES**

**Inventor:** MORI HIROYUKI (JP)

**Applicant:** FUJI PHOTO FILM CO LTD (JP); MORI HIROYUKI (JP)

**EC:** G02B5/30L

**IPC:** G02B5/30; G02B5/30; (IPC1-7): G02B5/30

**Publication info:** **WO0055657 A1** - 2000-09-21

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

**Elliptic polarizer formed of transparent protective layer, polarizer layer, transparent support and optical anisotropic layer of liquid crystal molecules**

Publication number: CN1343314  
Publication date: 2002-04-03  
Inventor: HIROYUKI MORI (JP)  
Applicant: FUJI PHOTO FILM CO LTD (JP)  
Classification:  
- international: G02B5/30; G02B5/30; (IPC1-7): G02B5/30  
- European: G02B5/30L  
Application number: CN20008004958 20000302  
Priority number(s): JP19990066723 19990312

Also published as:



EP1164391 (A1)  
WO0055657 (A1)  
CN1177236C (C)

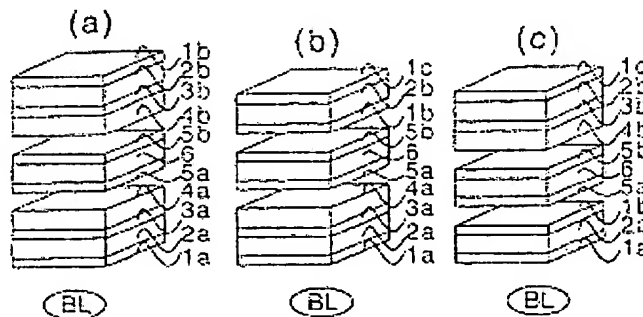
Report a data error here

Abstract not available for CN1343314

Abstract of corresponding document: **EP1164391**

An elliptic polarizer includes a transparent protective layer, a polarizer layer, a transparent support and an optical anisotropic layer, which are laminated in this order. The optical anisotropic layer is formed of liquid-crystal molecules. The transparent support is formed of cellulose ester film with the Rth retardation of 70-400 nm.

FIG. 1



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

G02B 5/30

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00804958.0

[43] 公开日 2002 年 4 月 3 日

[11] 公开号 CN 1343314A

[22] 申请日 2000.3.2 [21] 申请号 00804958.0

[30] 优先权

[32] 1999.3.12 [33] JP [31] 66723/99

[86] 国际申请 PCT/JP00/01245 2000.3.2

[87] 国际公布 WO00/55657 日 2000.9.21

[85] 进入国家阶段日期 2001.9.12

[71] 申请人 富士胶片株式会社

地址 日本神奈川县

[72] 发明人 森裕行

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

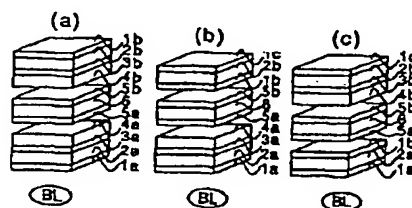
代理人 过晓东

权利要求书 2 页 说明书 63 页 附图页数 1 页

[54] 发明名称 由透明保护膜、偏振光膜、透明基片以及液晶分子的光学各向异性层所构成的椭圆形偏振光板

[57] 摘要

本发明涉及一种椭圆形偏振光板,其依次包括透明保护膜、偏振光膜、透明基片以及任选的由液晶分子形成的光学各向异性层,其中,所述的透明基片是由纤维素酯膜构成,该膜的  $R_{th}$  延迟值在 70 ~ 400nm 范围内。



ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

## 权 利 要 求 书

---

1、一种椭圆形偏振光板，其依次包括透明保护膜、偏振光膜、透明基片以及任选的由液晶分子形成的光学各向异性层，其中，所述的透明基片是由纤维素酯膜构成，该膜的  $R_{th}$  延迟值由下式定义，其值在 70～400nm 范围内：

$$R_{th} \text{ 延迟值} = \{(n_x + n_y)/2 - n_z\} \times d$$

式中， $n_x$  是在波长 550 nm 处沿膜平面的 X 轴方向测得的折光指数； $n_y$  是在波长 550 nm 处沿膜平面的 Y 轴方向测得的折光指数； $n_z$  是在波长 550 nm 处沿垂直于膜平面的方向测得的折光指数， $d$  是膜的厚度。

2、如权利要求 1 所述的椭圆形偏振光板，其中，所述的纤维素酯膜包括乙酸纤维素。

3、如权利要求 2 所述的椭圆形偏振光板，其中，所述的乙酸纤维素中乙酸的含量为 58.0～62.5%。

4、如权利要求 1 所述的椭圆形偏振光板，其中，在纤维素酯膜中，每 100 重量份的纤维素酯含有 0.3～20 重量份的、至少具有两个芳香环的化合物。

5、如权利要求 4 所述的椭圆形偏振光板，其中，所述的至少具有两个芳香环的化合物的分子结构不会引起两个芳香环之间的构型空间位阻。

6、如权利要求 1 所述的椭圆形偏振光板，其中，所述的纤维素酯膜的厚度为 40～120  $\mu\text{m}$ 。

7、如权利要求 1 所述的椭圆形偏振光板，其中，所述的纤维素酯膜是用溶剂浇铸法制备的。

8、如权利要求 1 所述的椭圆形偏振光板，其中，所述的由纤维素酯膜制成的透明基片，其面向所述的偏振光膜的表面要进行表面处理，表面处理的方法选自电晕放电处理、辉光放电处理、火焰处理、酸处理、碱处理和紫外线照射处理。

9、如权利要求 8 所述的椭圆形偏振光板，其中，所述的由纤维素酯膜制成的透明基片，其面向所述的偏振光膜的表面要进行皂化处理，皂化处理为酸处理或碱处理。

10、一种透射型液晶显示器，包括液晶管和在液晶管两侧的两个偏振光元件，其中所述的两个偏振光元件中至少有一个是椭圆形偏振光板，该椭圆形偏振光板依次包括透明保护膜、偏振光膜、透明基片以及任选的由液晶分子形成的光学各向异性层，其中，所述的透明基片是由纤维素酯膜构成，该膜的  $R_{th}$  延迟值由下式定义，其值在 70~400nm 范围内：

$$R_{th} \text{ 延迟值} = \{(n_x + n_y) / 2 - n_z\} \times d$$

式中， $n_x$  是在波长 550 nm 处沿膜平面的 X 轴方向测得的折光指数； $n_y$  是在波长 550 nm 处沿膜平面的 Y 轴方向测得的折光指数； $n_z$  是在波长 550 nm 处沿垂直于膜平面的方向测得的折光指数， $d$  是膜的厚度。

11、如权利要求 10 所述的液晶显示器，其中，所述的液晶管为 TN 模式。

## 说明书

---

由透明保护膜、偏振光膜、透明基片以及液晶分子的  
光学各向异性层所构成的椭圆形偏振光板

### 技术领域：

本发明涉及椭圆形偏振光板 (ellipsoidal polarizing plate)，它由透明保护膜、偏振光膜 (polarizing membrane)、透明基片 (transparent substrate) 以及液晶分子的光学各向异性层所构成。

### 背景技术：

液晶显示器的组成为液晶管、偏振光元件和光学补偿层 (相位延迟层, phase retarder)。在透射型显示器中, 在液晶管的两侧有两个偏振光元件, 而在液晶管和偏振光元件之间放置一层或两层光学补偿层。反射型显示器则依次由反射板、液晶管、光学补偿层和偏振光元件构成。

液晶管的组成为: 一对基板、棒状液晶分子和电极板构成。上述棒状液晶分子置于基片之间并密封。电极板有对棒状液晶分子施加电压的作用。根据棒状液晶分子在管中的定向形式, 液晶管分成各种显示模式类型。例如, 透射型显示模式, 包括 TN (扭转向列) 型、IPS (平面转换) 型、FLC (铁电液晶) 型、OCB (光学补偿曲线) 型、STN (超级扭转向列) 型以及 VA (垂直定向) 型。反射型例子包括: TN 型和 HAN (混合定向向列) 型。

偏振光元件通常由偏振光膜和在偏振光膜两侧的两层透明保护膜构成。

光学补偿层用于各种液晶显示器中以防止显示图象中不需要的色彩, 并放大液晶管的视角。用作光学补偿层的是拉伸聚合物膜。

最近建议用另一种光学补偿层来代替由拉伸聚合物膜组成的普通光学补偿层。这种新的光学补偿层由透明基片和一种由液晶分子（特别是盘状（discotic）液晶分子）形成的光学各向异性层构成。这种光学各向异性层是由上述液晶分子进行定向排列、并将这种分定向排列进行固定而形成的。定向排列通常利用带有一种可聚合基团的、能发生聚合反应的液晶分子来固定。由于液晶分子（特别是盘状液晶分子）具有多种定向形式，液晶分子可以调节光学补偿层使其具有特定的光学性质，从而使其对应于液晶管的各種显示模式中的某一种。

已经建议在对应于各种显示模式的各種光学补偿层中使用盘状液晶分子。例如在日本公开特许公报 No.6(1994)-214116、美国专利 No. 5,583,679、5,646,703 以及德国专利 No.3,922,620A1 中，公开了 TN 模式液晶管光学补偿层。而且，日本公开特许 No.10(1998)-54982 公开了一种用于 IPS 型或 FLC 型液晶管的光学补偿层。美国专利 No.5,805,253 和国际申请 No.WO96/37804 中公开了用于 OCB 型或 HAN 型液晶管的光学补偿层。日本公开特许 No.9(1997)-26572 中公开了一种用于 STN 型液晶管的光学补偿层。日本特许 No.2,866,372 则公开了用于 VA 型液晶管的光学补偿层。

使用液晶分子的光学补偿层可以在偏振光元件上形成叠层，制成椭圆形偏振光板，其中光学补偿层的透明基片可以作为偏振光元件中两层透明保护膜的一个。上述的椭圆形偏振光板依次由透明保护膜、偏振光膜、透明基片和液晶分子的光学各向异性层所构成。由于液晶显示器具有薄而轻的优点，而且由于元器件可以结成一体进一步减少元件数目，从而可进一步降低液晶显示器的厚度和重量。在制备液晶显示器时，由于元件数目的减少，而可减少粘接元件的步骤，因而可降低粘接元件时可能产生的问题。日本公开特许 No.7(1995)-191217、8(1996)-21996 和 8(1996)-94838 中公开了结为一体的椭圆形偏振板，其中使用液晶分子作



为光学补偿层的透明基片，同时也作为偏振光元件两层保护膜中的一层。

## 发明概述

美国专利 No.5,646,703 中介绍了一种光学补偿层的各向异性透明基片，用来对液晶管进行光学补偿，并同时具备光学各向异性层的光学各向异性特征。

另一方面，纤维素酯膜已经被用作透明保护膜。

在保护偏振光膜的作用方面，上述的已经用作光学各向异性透明基片的拉伸合成聚合物膜，不如纤维素酯膜。当合成聚合物膜用作结成一体的椭圆形偏振光板的光学各向异性透明基片时，偏振光膜的两层保护膜是彼此不同的，因为纤维素酯膜用作另一侧透明保护膜。不同的两种保护膜可能引起问题（如，因温度一收缩因子的差异而导致变形）。而且将拉伸合成聚合物膜黏贴在偏振光膜上也相当困难。

本发明的一个目的是提供一种采用光学各向异性透明基片的一体型椭圆形偏振光板，该透明基片具有优良的保护偏振光膜的作用。

本发明的另一个目的是提供一种一体型椭圆形偏振光板，其中，两种具有类似物理性质的聚合物膜被用作透明保护膜和光学各向异性透明基片。

本发明的再一个目的是提供一种机械强度得以改进的一体型椭圆形偏振光板。

本发明的又一个目的是提供一种采用改进的一体型椭圆形偏振光板的液晶显示器。

本发明所提供的椭圆形偏振光板的组成依次为：透明保护膜、偏振光膜、透明基片以及由液晶分子形成的光学各向异性层，其中，透明基片是由乙酸纤维素膜构成，其  $R_{th}$  延迟值（ $R_{th}$  retardation value）在 70～400nm 范围内。

膜（或层）的 Rth 延迟值是指沿厚度方向的双折射值（birefringence）乘以膜的厚度所得到的值。更具体讲，首先测定 Re 延迟值（Re retardation value）（平面延迟值），它以慢轴为基准，测定沿膜表面的垂直方向的折射光的延迟值。Re 延迟值是用测定折射光线对膜表面发生偏斜的方向得到的，将 Re 延迟值外推求得 Rth 值。可以使用椭圆计进行测定（例如 M-150，日本 Spectrum Co., Ltd. 制造）。

Rth 延迟值（沿膜厚度方向延迟值）和 Re 延迟值（平面延迟值）可以按下列公式（1）和（2）计算：

$$(1) \text{ Rth 延迟值} = \{(n_x + n_y) / 2 - n_z\} \times d$$

$$(2) \text{ Re 延迟值} = (n_x - n_y) \times d.$$

式中  $n_x$  是在波长 550nm 处沿膜（或层）平面的 X 轴方向（慢轴，即折光指数最大的方向）测得的折光指数； $n_y$  是在波长 550nm 处沿膜平面的 Y 轴方向测得的折光指数； $n_z$  是在波长 550nm 处沿垂直于膜平面的方向测得的折光指数， $d$  是膜（或层）的厚度。

本发明还提供了一种透射型液晶显示器，其组成为：液晶管和两个在该液晶管两侧的偏振元件，两个偏振元件中至少有一个是椭圆形偏振光板，而该椭圆形偏振光板的组成依次为透明保护膜、偏振光膜、透明基片和由液晶分子组成的光学各向异性层，其中，透明基片是由 Rth 延迟值在 70~400nm 范围内的乙酸纤维素膜构成。

本发明者研究了纤维素酯膜，并且成功地制备了 Rth 延迟值（沿膜厚方向的延迟值）在 70~400nm 的纤维素酯膜。这种乙酸纤维素膜具有很高的光学各向异性特征，可以卓越的用作结成一体的椭圆偏振光板的光学各向异性透明基片。

乙酸纤维素膜优于拉伸聚合物膜，后者已经用于光学各向异性透明基片，用于保护偏振光膜。并且，光学各向异性支撑膜可用纤维素酯膜制造，后者类似于已经用作透明保护膜的纤维素酯膜。因此，根据本发

明采用光学各向异性纤维素酯膜作为基片，透明基片和保护膜之间的物理性质的差异所引起的问题（例如收缩系数随温度变化不同造成的变形）已经解决了。而且，纤维素酯膜粘贴在偏振光膜上比拉伸合成聚合物膜优越。

将面向偏振光膜的纤维素酯膜的表面进行电晕放电处理、辉光放电处理、火焰处理、酸处理、碱处理或紫外线照射处理等，可以进一步提高椭圆形偏振光板的机械强度。表面处理可以改进在椭圆形偏振光板上的粘合性，而不影响椭圆形偏振光板的光学性能。根据本发明，机械强度得以提高的椭圆形偏振光板还有另一优点，就是该椭圆形偏振光板容易加工。

#### 附图简单说明

图 1 是透射型液晶显示器基本结构的示意图。

图 2 是反射型液晶显示器基本结构的示意图。

#### 发明的详细说明

##### 液晶显示器构造

图 1 是透射型液晶显示器基本结构的示意图。

在图 1 (a) 中所显示的透射型液晶显示器的基本结构的组成依次为：背后光 (backlight, BL)、透明保护膜(1a)、偏振光膜(2a)、透明基片(3a)、光学各向异性层(4a)、液晶管的下基板(5a)、棒状液晶层(6)、液晶管的上基板(5b)、光学各向异性层(4b)、透明基片(3b)、偏振光膜(2b)以及透明保护膜(1b)。其中，一个椭圆形偏振光板的组成为：透明保护膜(1a)、偏振光膜(2a)、透明基片(3a)和光学各向异性层(4a)；另一个椭圆形偏振光板的组成为：光学各向异性层(4b)、透明基片(3b)、偏振光膜(2b)以及透明保护膜(1b)。

在图 1 (b) 中所显示的透射型液晶显示器的基本结构的组成依次为：背后光 (backlight, BL)、透明保护膜(1a)、偏振光膜(2a)、透明基片(3a)、光学各向异性层(4a)、液晶管的下基板(5a)、棒状液晶层(6)、液晶管的上基板(5b)、透明保护膜(1b)、偏振光膜(2b)和透明保护膜(1c)。椭圆形偏振光板的组成为：透明保护膜(1a)、偏振光膜(2a)、透明基片(3a)和光学各向异性层(4a)。

在图 1 (c) 中所显示的透射型液晶显示器的基本结构的组成依次为：背后光 (backlight, BL)、透明保护膜(1a)、偏振光膜(2a)、透明保护膜(1b)、液晶管的下基板(5a)、棒状液晶层(6)、液晶管的上基板(5b)、光学各向异性层(4b)、透明基片(3b)、偏振光膜(2b)以及透明保护膜(1c)。

图 2 是折射型液晶显示器基本结构的示意图。

折射型液晶显示器的基本结构显示在图 2 中，其组成为：折射板 (RP)、液晶管的下基板(5a)、棒状液晶层(6)、液晶管的上基板(5b)、光学各向异性层(4b)、透明基片(3b)、偏振光膜(2b)以及透明保护膜(1b)。椭圆形偏振光板的组成为：光学各向异性层(4b)、透明基片(3b)、偏振光膜(2b)以及透明保护膜(1b)。

### 透明保护膜

透明保护膜是由透明聚合物膜制成的。术语“透明”意指光透过率为 80%或以上。

透明保护膜通常由纤维素酯膜做成，优选用三乙酸纤维素膜制成。这种纤维素酯膜优选采用溶剂浇铸法制备。

透明保护膜的厚度优选为 20~500  $\mu\text{m}$ ，更优选在 50~200  $\mu\text{m}$  的范围内。

## 偏振光膜

偏振光膜包括碘偏振光膜、使用二色性染料的染料偏振光膜和多烯偏振光膜。碘偏振光膜和染料偏振光膜通常用聚乙烯醇膜制成。偏振光膜的透射轴与膜的拉伸方向垂直。

## 透明基片

透明基片的厚度优选为  $20\sim 500\ \mu\text{m}$ ，更优选在  $50\sim 200\ \mu\text{m}$  的范围内。

在本发明中用作透明基片的是乙酸纤维素膜，其  $R_{th}$  延迟值在  $70\sim 400\text{nm}$  范围内。

根据本发明，将在波长  $550\text{nm}$  处测定的  $R_{th}$  延迟值 ( $R_{th}^{550}$ )，在  $70\sim 400\text{nm}$  波长范围内进行调节。 $R_{th}$  延迟值优选的范围是  $70\sim 350\text{nm}$ ，更优选为  $75\sim 300\text{nm}$ ，进一步优选为  $75\sim 200\text{nm}$ ，再进一步优选为  $75\sim 150\text{nm}$ ，最优选为  $75\sim 100\text{nm}$  范围。

沿厚度方向的双折射  $\{(n_x+n_y)/2-n_z\}$  值优选的范围是  $7\times 10^{-4}$  到  $4\times 10^{-3}$ ，更优选的范围是  $7\times 10^{-4}$  到  $3.5\times 10^{-3}$ ，进一步优选的是  $7.5\times 10^{-4}$  到  $3\times 10^{-3}$ ，更进一步优选的是  $7.5\times 10^{-4}$  到  $2\times 10^{-3}$ ，再进一步优选的是  $7.5\times 10^{-4}$  到  $1.5\times 10^{-3}$ ，最优选的是在  $7.5\times 10^{-4}$  到  $1\times 10^{-3}$  的范围内。

拉伸纤维素酯膜，可增大纤维素酯膜的  $R_e$  延迟值（平面延迟值）。纤维素酯膜的  $R_{th}$  延迟值（沿厚度方向的延迟值）可用下列方式来增大：  
（1）使用延迟增强剂，（2）调节乙酸纤维素中乙酸的含量，或者（3）按照冷溶法特殊薄膜制造法制备。因此，被认为是光学各向同性的纤维素酯膜现在被用作具有光学补偿作用的光学各向异性膜。

按下列所述可以制备高延迟值的纤维素酯膜。

纤维素酯最好是低级脂肪酸与纤维素的酯。低级脂肪酸是指含  $1\sim 6$

个碳原子的脂肪族羧酸。碳原子数优选是 2（乙酸纤维素）、3（丙酸纤维素）和 4（丁酸纤维素）。而乙酸纤维素更为优选。二种或多种脂肪酸的纤维素酯，如乙酸丙酸纤维素或乙酸丁酸纤维素也可以用来制备这种膜。

乙酸纤维素中的乙酸含量优选为 55.0~62.5%。乙酸含量为 55.0~58.0%(优选 57~58%)的乙酸纤维素容易制得高延迟值的膜。另一方面，从膜的物理性质看，乙酸含量范围优选在 58.0~62.5%。使用延迟增强剂可以用乙酸含量为 58.0~62.5%的乙酸纤维素制备高延迟值的膜（见下面所述）。

使用延迟增强剂能制得双折射率高的乙酸纤维素基片。延迟增强剂是指一种化合物，它能够使乙酸纤维素膜的双折射率提高几倍（相对于不加延迟增强剂的膜来讲，通常是 2~10 倍）。这种化合物的量应如下调节：其加入的量至不会产生问题，如不会流出。

至少含有两个芳香环的芳香族化合物可用作延迟增强剂。对 100 重量份的纤维素酯来讲，延迟增强剂的量通常为 0.3~20 重量份。可以联合使用两种或多种延迟增强剂。优选的延迟增强剂的分子结构是两个芳香环之间不会发生空间位阻。

至少含有两个芳香环的芳香族化合物含有一个至少有 7 个碳原子的  $\pi$  键平面。两个芳香环可以形成一个芳香平面，分子结构不会引起两个芳香环之间发生空间位阻。根据本发明者的研究，一个芳香平面优选由两个或多个芳香环构成，以提高纤维素酯膜的延迟值。

在本发明的说明书中，术语“芳香环”是指芳香烃环以及芳香族杂环。芳香烃环最好是 6 元环（即苯环）。

芳香杂环通常是不饱和杂环。芳香杂环优选 5 元环或 6 元环。芳香杂环通常具有最多数目的双键。杂原子优选是氮、氧或硫，以氮为最佳。芳香杂环的例子包括呋喃环、噻吩环、吡咯环、恶唑环、异恶唑环、噻

唑环、异噻唑环、咪唑环、吡唑环、呋咱环(furazan ring)、三唑环、吡喃环、吡啶环、哒嗪环、嘧啶环、吡嗪环和 1,3,5-三嗪环。

芳香环优选是苯环、呋喃环、噻吩环、吡咯环、恶唑环、噻唑环、咪唑环、三唑环、吡啶环、嘧啶环、吡嗪环和 1,3,5-三嗪环。

在延迟增强剂中含有的芳香环的数目优选是 2~20, 更优选是 2~12, 进一步优选是 2~8, 最优选是 2~6。在延迟增强剂中含有 3 个或多个芳香环时, 分子结构优选至少不会在两个芳香环之间发生构型的空间阻碍。

两个芳香环可以按下列方式结合: (a)环缩合, (b)直接单键, (c)一个连接基团(由于环是芳香环, 所以不会形成螺环键)。键(a)到(c)中的每一种对于提高延迟值的作用都是有效的。在(b)或(c)中, 分子结构最好是至少在两个芳香环之间不会发生空间位阻。

缩合环(a)(由 2 个或多个芳香环组成)的例子包括茛环、萘环、甘菊环(azulene ring)、芴环、菲环、蒽环、茈环、联苯环、并四苯环、茈环、吲哚环、异吲哚环、苯并呋喃环、苯并噻吩环、中氮茛环、苯并恶唑环、苯并噻唑环、苯并咪唑环、苯并三唑、嘌呤环、吲唑环、色烯环、喹啉环、异喹啉环、喹噁环、喹唑啉环、噌啉环、喹喔啉环、2,3-二氮萘环、喋啶环、卟啉环、丫啶环、菲啶环、咕吨环、吩嗪环、吩噻嗪环、吩噻恶环(phenoxathiin ring)、吩恶嗪环、噻蒽(thianthrene)环。其中优选萘环、甘菊环、吲哚环、苯并恶唑环、苯并噻唑环、苯并咪唑环、苯并三唑环以及喹啉环。

(b)类单键优选是联在两个芳香环的碳原子上。在两个芳香环之间可以形成两个或多个单键, 从而在两个芳香环之间形成脂族或非芳香的杂环。

(c)类连接基团也优选是联在两个芳香环的碳原子上。这种连接基团优选是亚烷基、链烯基、炔基、-CO-、-O-、-NH-、-S-或者是它们的联

合。联合的连接基团的例子如下所列。在下列例子中左右侧是可逆的。

c1:  $-\text{CO}-\text{O}-$

c2:  $-\text{CO}-\text{NH}-$

c3: 亚烷基- $\text{O}-$

c4:  $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$

c5:  $-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$

c6:  $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$

c7:  $-\text{O}-$ 亚烷基- $\text{O}-$

c8:  $-\text{CO}-$ 链烯基-

c9:  $-\text{CO}-$ 链烯基- $\text{NH}-$

c10:  $-\text{CO}-$ 链烯基- $\text{O}-$

c11: -亚烷基- $\text{CO}-\text{O}-$ 亚烷基- $\text{O}-\text{CO}-$ 亚烷基-

c12:  $-\text{O}-$ 亚烷基- $\text{CO}-\text{O}-$ 亚烷基- $\text{O}-\text{CO}-$ 亚烷基- $\text{O}-$

c13:  $-\text{O}-\text{CO}-$ 亚烷基- $\text{CO}-\text{O}-$

c14:  $-\text{NH}-\text{CO}-$ 炔基-

c15:  $-\text{O}-\text{CO}-$ 炔基-

这些芳香环和连接基团可以有取代基，只要这些取代基在两个芳香环之间不会引起构型空间位阻即可。构型空间位阻是由取代基的性质和位置引起的。空间体积大的基团（例如叔烷基）有形成空间位阻的倾向。如果一个取代基的邻位有连结基团（在苯环上为邻位），则该取代基容易引起构型空间位阻。

取代基的例子包括：卤素原子（F、Cl、Br、I）、羟基、羰基、氰基、氨基、硝基、磺基、氨基甲酰基、氨基磺酰基、脲基、烷基、烯基、炔基、脂酰基、脂酸基、烷氧基、烷氧羰基、烷氧羰基氨基、硫代烷基、烷基磺酰基、脂族酰氨基、脂族磺酰基氨基、脂族取代的氨基、脂族取代的



氨基甲酰基、脂族取代的氨基磺酰基、脂族取代的脲基以及非芳香的杂环基。

上述烷基优选具有 1~8 个碳原子，且优选是链结构，而不是环结构。线性链结构是特别优选的。烷基也可以有取代基（如羟基、羰基、烷氧基、烷基氨基）。烷基的例子（含取代烷基）包括甲基、乙基、正丁基、正己基、2-羟乙基、4-羧基丁基、2-甲氧基乙基以及 2-二乙基氨基乙基。

烯基优选含有 2~8 个碳原子。上述烯基优选是链结构，而不是环结构，而线性链结构是特别优选的。烯基也可以有取代基。烯基的例子包括乙烯基、烯丙基、1-己烯基。

炔基优选含有 2~8 个碳原子。上述炔基优选是链结构，而不是环结构，而线性链结构是最特别优选的。炔基也可以有取代基。炔基的例子包括乙炔基、1-丁炔基、1-己炔基。

脂族酰基优选含有 1~10 个碳原子。脂族酰基的例子包括乙酰基、丙酰基和丁酰基。

脂族酸基优选含有 1~10 个碳原子。脂族酸基的例子包括乙酸基。

上述烷氧基优选含有 1~8 个碳原子。烷氧基也可以有取代基（如烷氧基）。烷氧基的例子（含取代烷氧基）包括甲氧基、乙氧基、丁氧基和甲氧基乙氧基。

烷氧基羰基优选含有 2~10 个碳原子，其例子包括甲氧羰基、乙氧羰基。

烷氧基羰基氨基优选含有 2~10 个碳原子。烷氧基羰基氨基的例子包括甲氧羰基氨基、乙氧羰基氨基。

硫代烷基优选含有 1~12 个碳原子。硫代烷基的例子包括甲硫基、乙硫基和辛硫基。

烷基磺酰基优选含有 1~8 个碳原子。烷基磺酰基的例子包括甲基磺酰基、乙基磺酰基。

脂族酰胺基优选含有 1~10 个碳原子，其例子包括乙酰氨基。

脂族磺酰基氨基优选含有 1~8 个碳原子。脂族磺酰基氨基的例子包括甲基磺酰基氨基、丁基磺酰基氨基和辛基磺酰基氨基。

脂族取代的胺基优选含有 1~10 个碳原子。脂族取代的胺基的例子包括二甲基胺基、二乙基胺基和 2-羧基乙基胺基。

脂族取代的氨基甲酰基优选含有 2~10 个碳原子。脂族取代的氨基甲酰基的例子包括甲基氨基甲酰基、乙基氨基甲酰基。

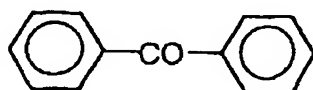
脂族取代的氨基磺酰基优选含有 1~8 个碳原子。脂族取代的氨基磺酰基的例子包括甲基氨基磺酰基、乙基氨基磺酰基。

脂族取代的脒基优选含有 2~10 个碳原子，其例子包括甲基脒基。

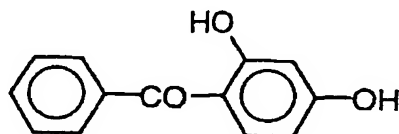
非芳香杂环基包括哌啶子基和吗啉代。

延迟增强剂的分子量范围优选在 300~800。延迟增强剂的沸点范围优选不低于 260℃。沸点测定可采用商购的仪器进行(例如，TG/DTA100，精工电子工业株式会社出品)。

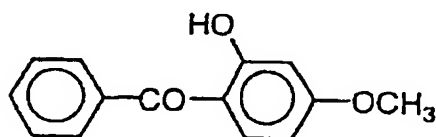
下面给出延迟增强剂的例子，其中，环的芳香性用一个环代表。



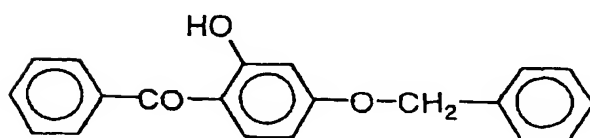
(1)



(2)

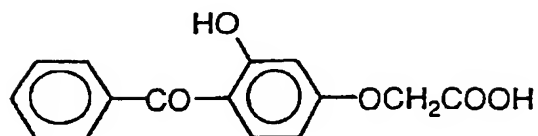


(3)

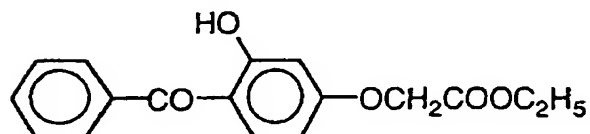


(4)

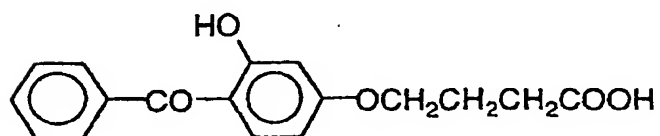
(5)



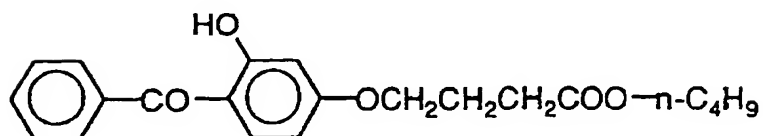
(6)



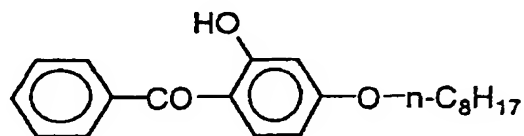
(7)



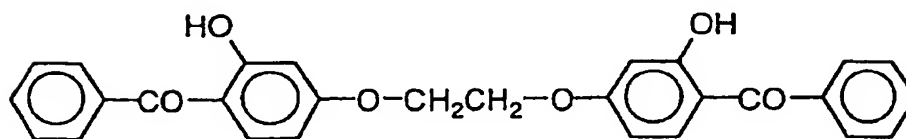
(8)



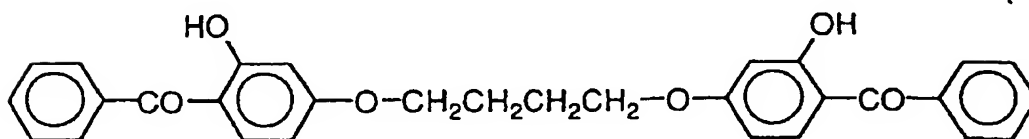
(9)



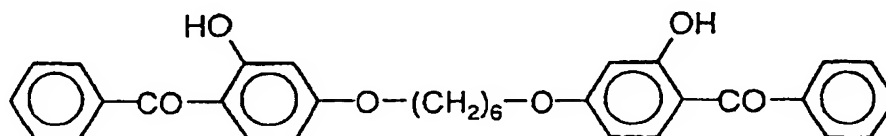
(10)



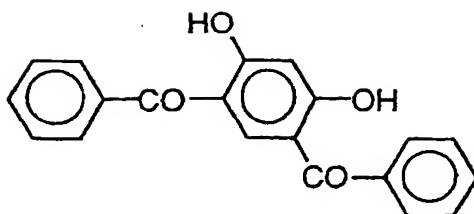
(11)



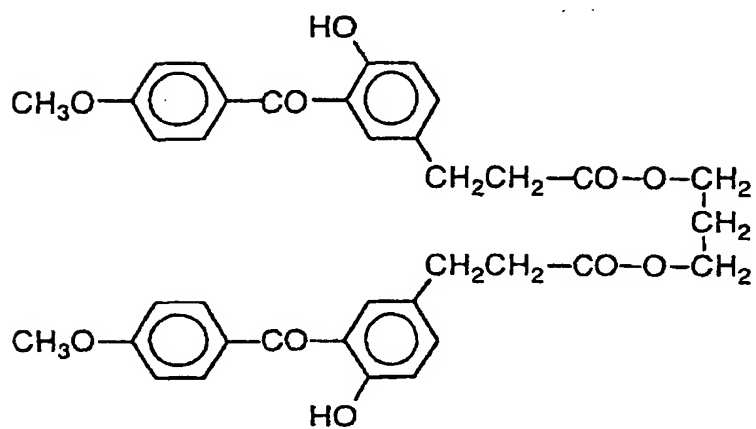
(12)



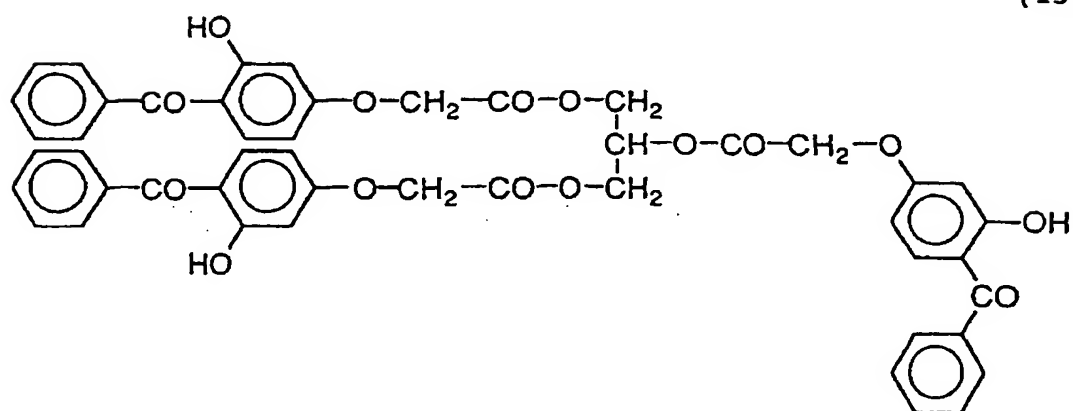
(13)



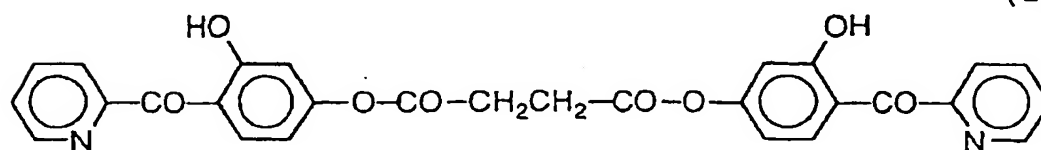
(14)



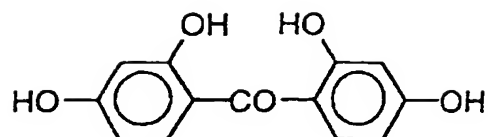
(15)



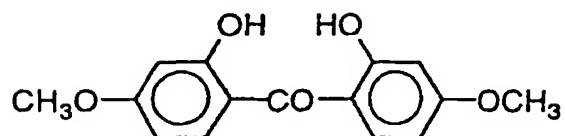
(16)



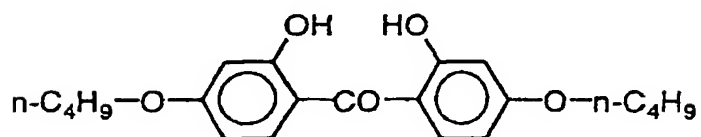
(17)



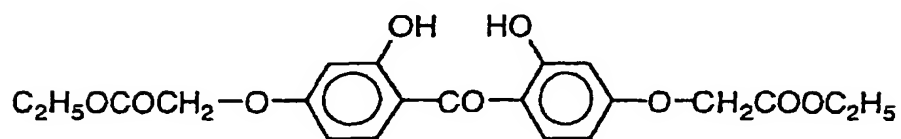
(18)



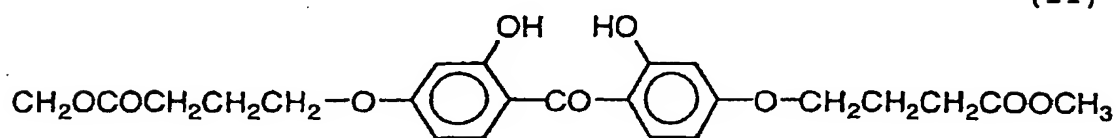
(19)



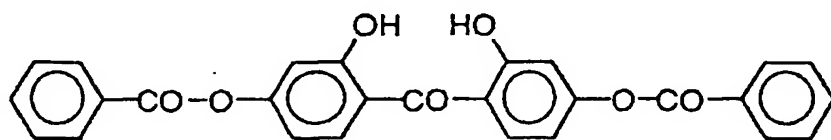
(20)



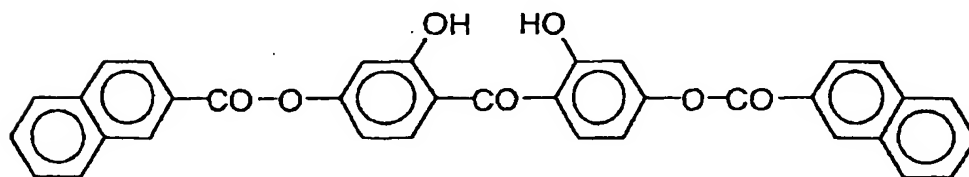
(21)



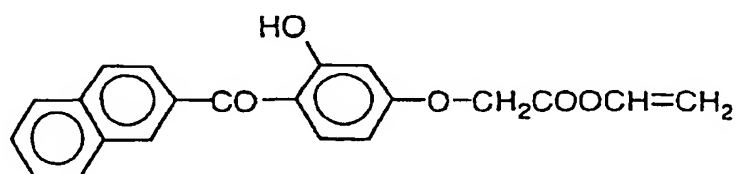
(22)



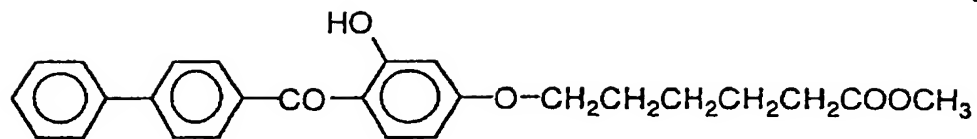
(23)



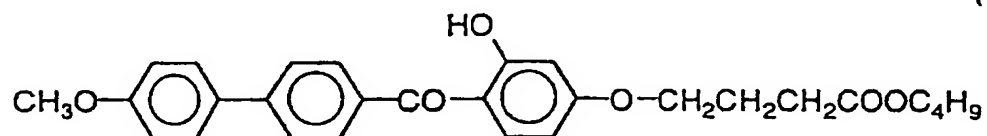
(24)



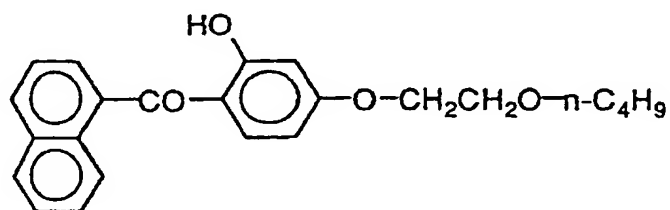
(25)



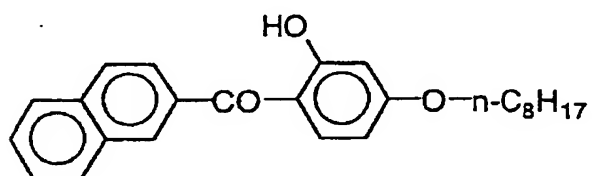
(26)



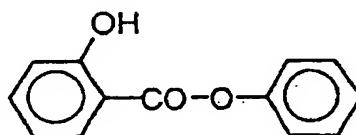
(27)



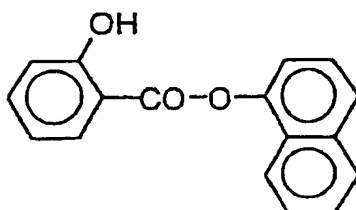
(28)



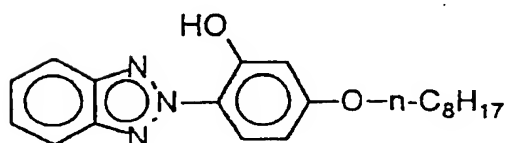
(29)



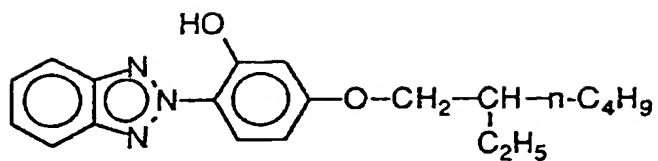
(30)



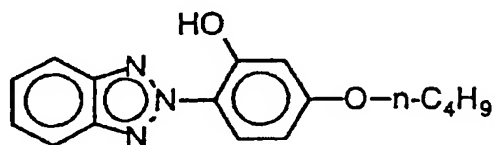
(31)



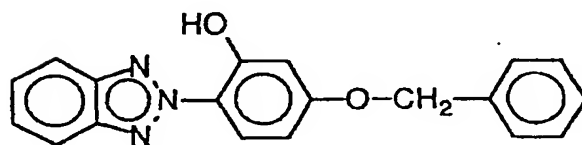
(32)



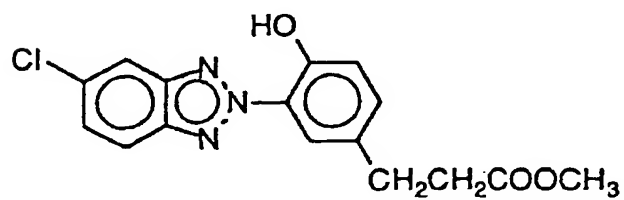
(33)



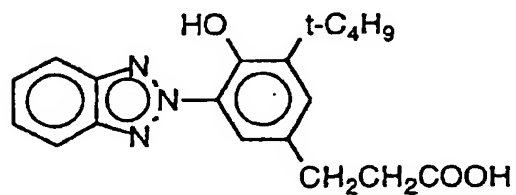
(34)



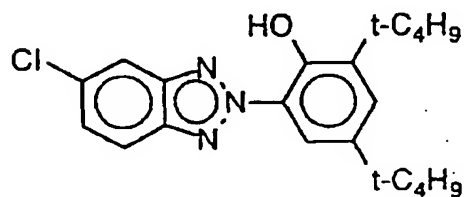
(35)



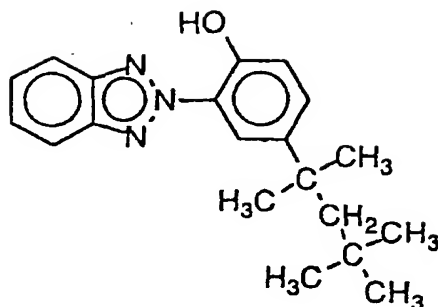
(36)



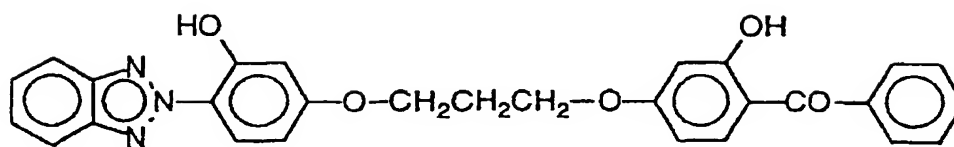
(37)



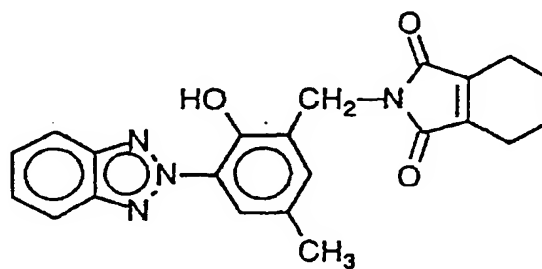
(38)



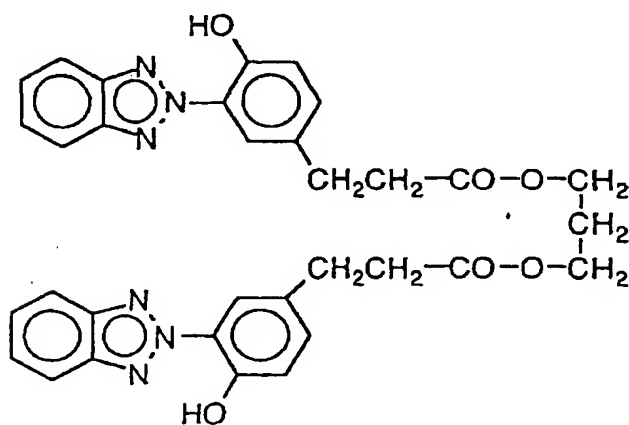
(39)



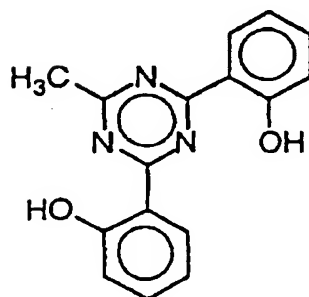
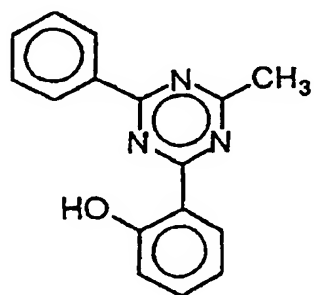
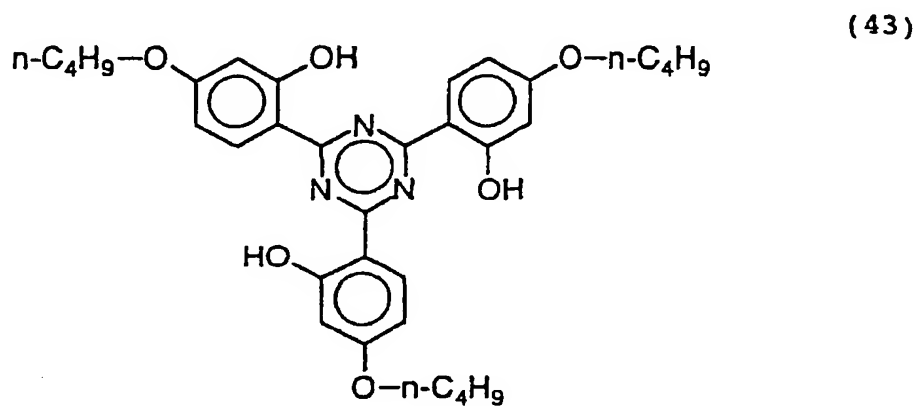
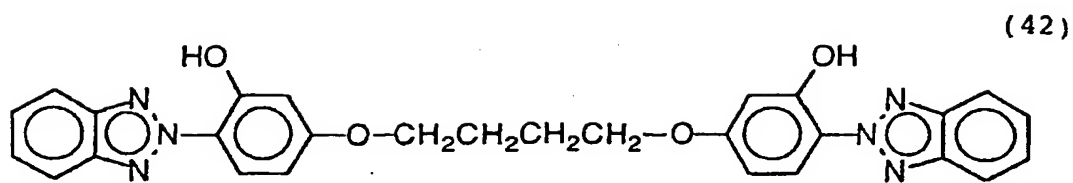
(40)



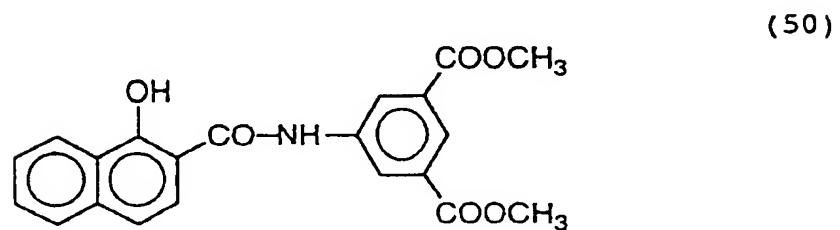
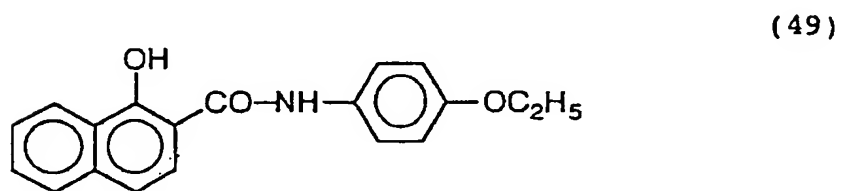
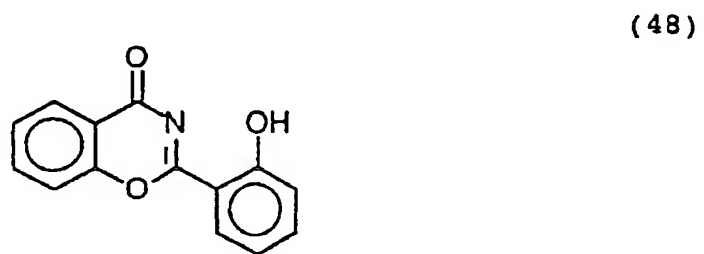
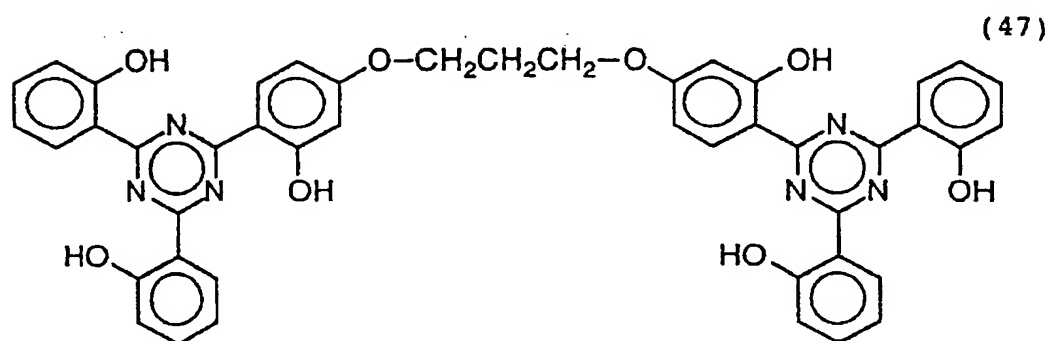
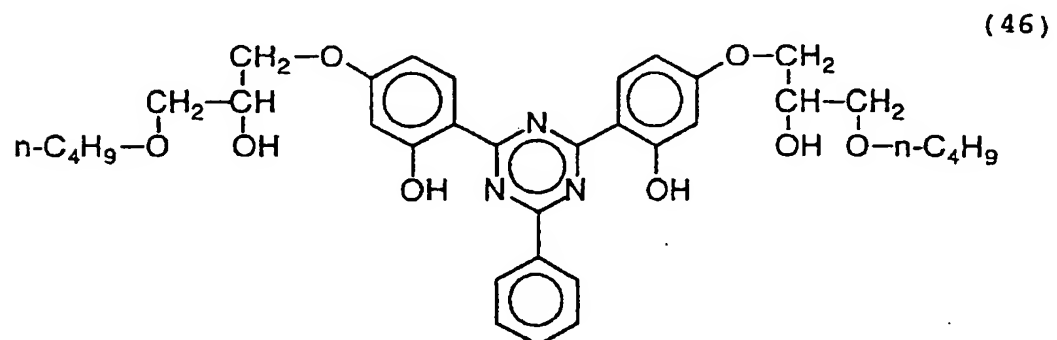
(41)



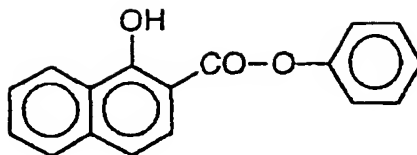




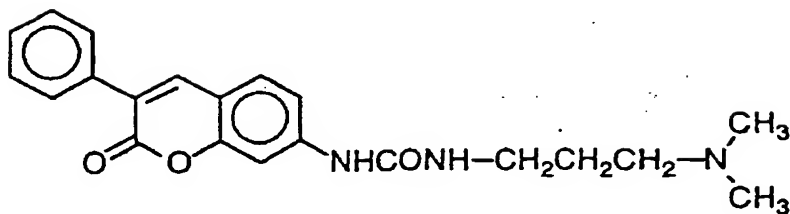
01.09.13



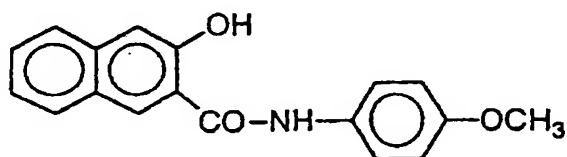
(51)



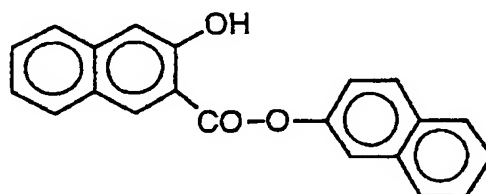
(52)



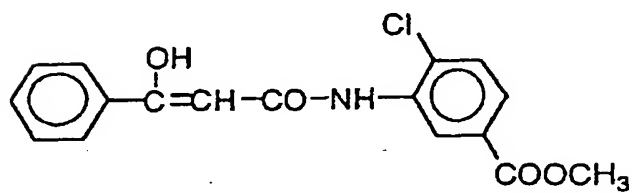
(53)



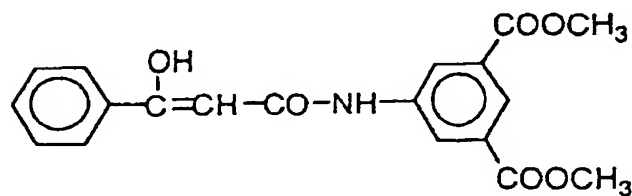
(54)



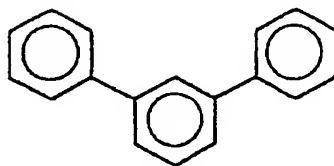
(55)



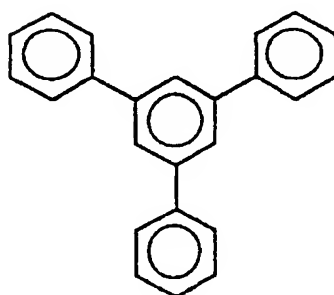
(56)



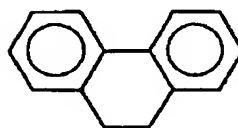
(57)



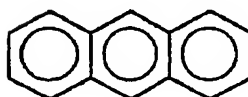
(58)



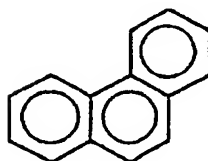
(59)



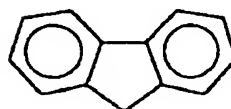
(60)



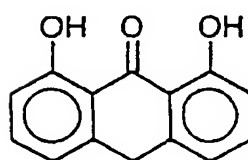
(61)



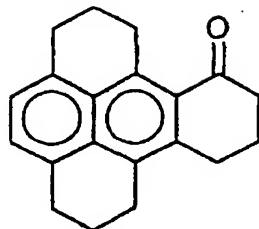
(62)



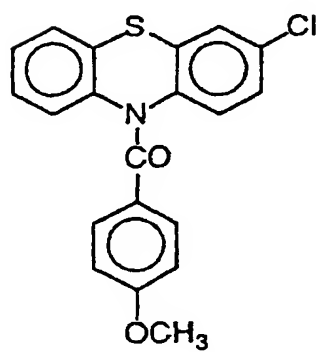
(63)



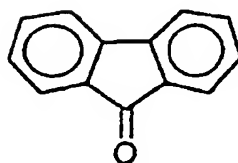
(64)



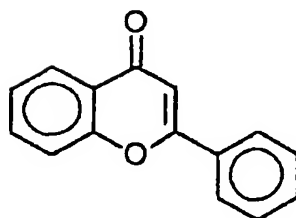
(65)



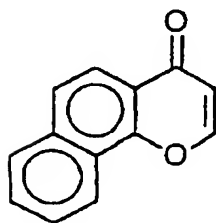
(66)



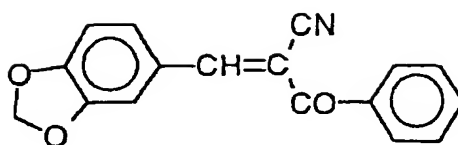
(67)



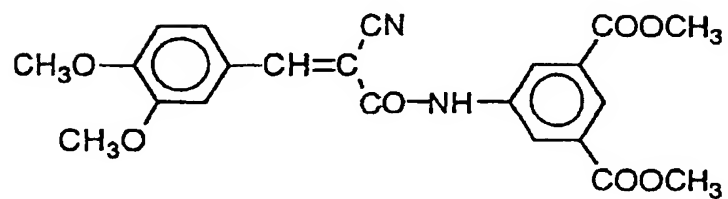
(68)



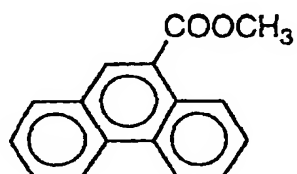
(69)



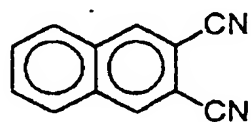
(70)



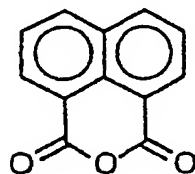
(71)



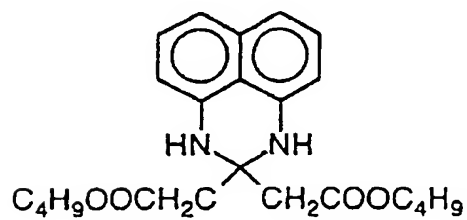
(72)



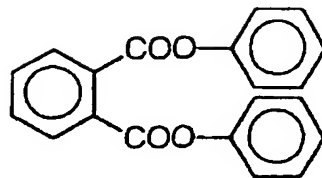
(73)



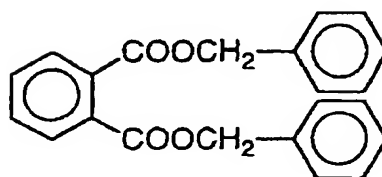
(74)



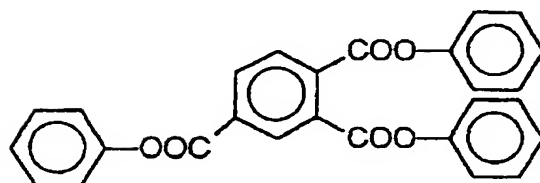
(75)



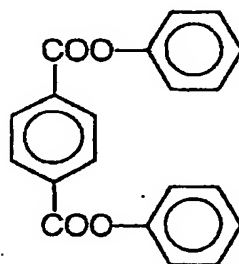
(76)



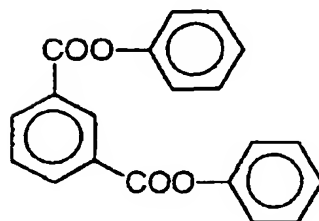
(77)



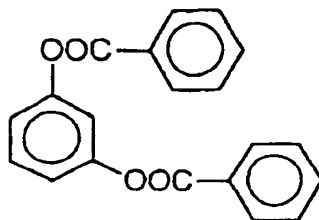
(78)



(79)

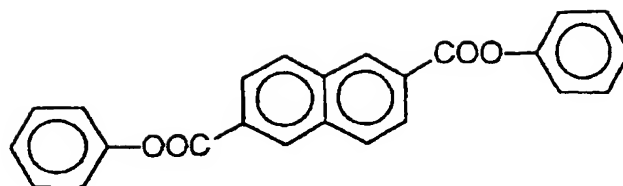


(80)

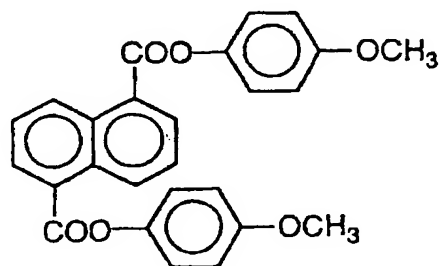


01.09.13

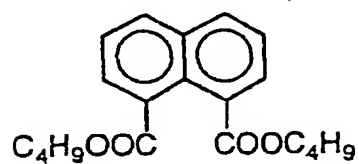
(81)



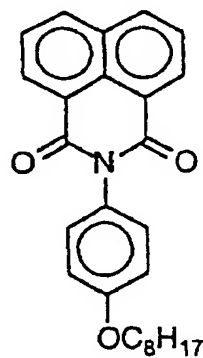
(82)



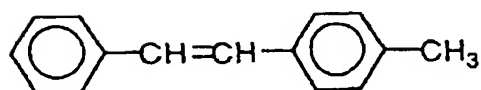
(83)



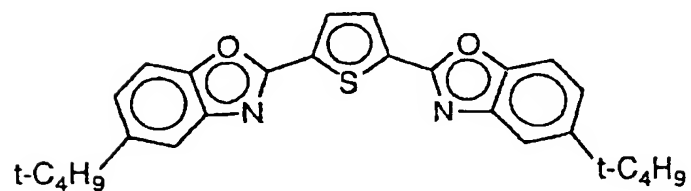
(84)



(85)

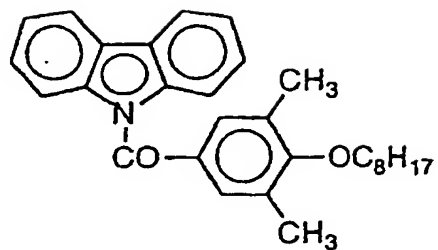


(86)

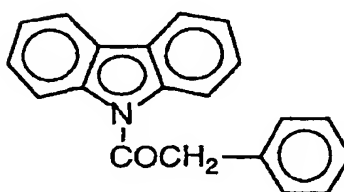




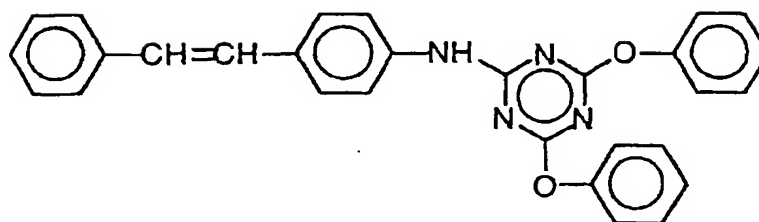
(87)



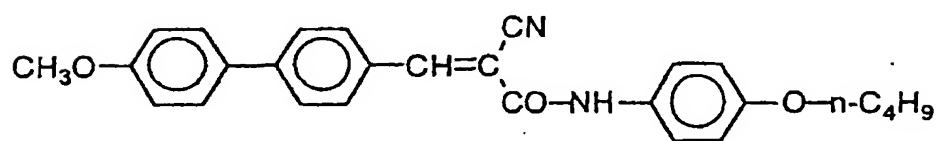
(88)



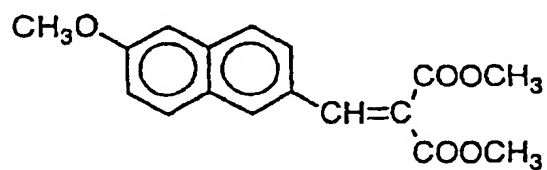
(89)



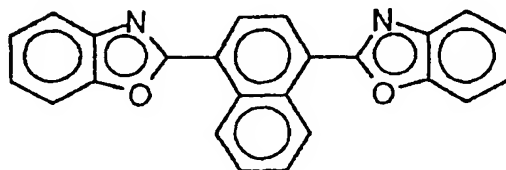
(90)

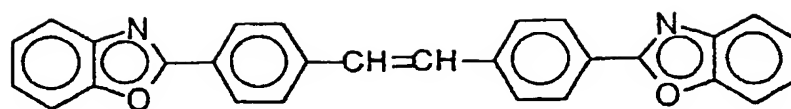


(91)

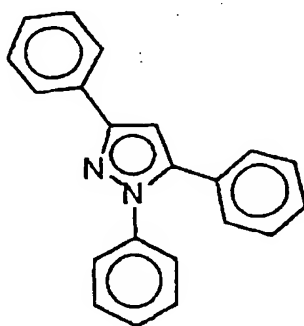


(92)

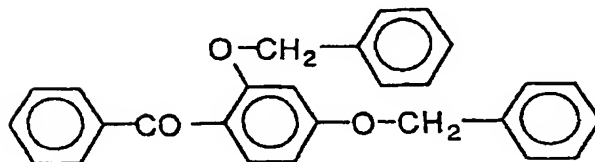




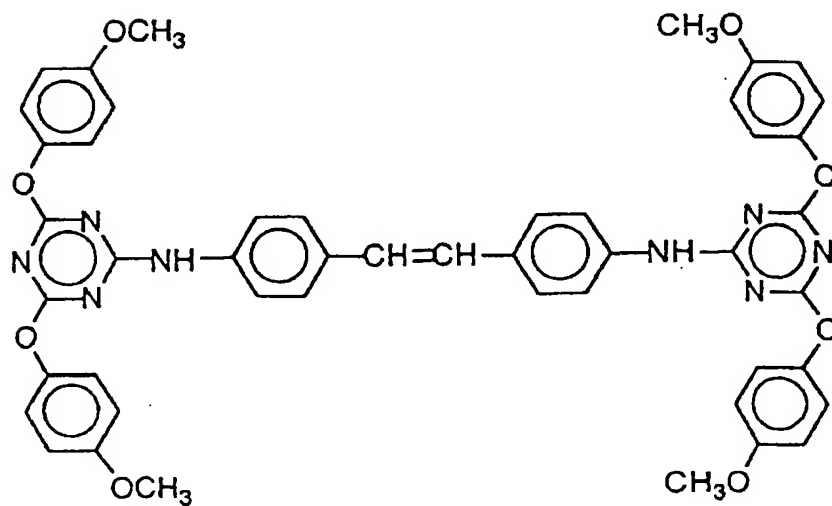
(93)



(94)



(95)



(96)

纤维素酯膜最好用溶剂浇铸法制备。溶剂浇铸法包括将纤维素溶解在有机溶剂中，然后将得到的胶液制备成膜。

有机溶剂优选从下列物质中选择：含 3~12 个碳原子的醚、含 3~12 个碳原子的酮、含 3~12 个碳原子的酯、含 1~6 个碳原子的卤代烃。

上述醚、酮和酯可以有环状结构。含有两个或多个醚(-O-)、酮(-CO-)和酯(-COO-)官能团的化合物也可以用作有机溶剂。有机溶剂可以有其它官能团，如醇羟基。在有机溶剂含有两个或两个以上官能团时，以含有一个官能团的化合物来确定碳原子数，并可从上述有机溶剂组中任意选择。

含 3~12 个碳原子的醚的例子包括二异丙基醚、二甲氧基甲烷、1,4-二恶烷、1,3-二氧戊环、四氢呋喃、苯甲醚、苯乙醚。

含 3~12 个碳原子的酮的例子包括丙酮、甲乙酮、二乙酮、环己酮、甲基环己酮。

含 3~12 个碳原子的酯的例子包括甲酸乙酯、甲酸丙酯、甲酸戊酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸戊酯。

含有两个或两个以上官能团的化合物的例子包括：2-乙氧基乙基乙酸酯、2-甲氧基乙醇、2-丁氧基乙醇。

卤代烃优选具有 1 或 2 个碳原子，最好是有一个碳原子。卤代烃的卤原子最好是氯。氢被卤原子取代的比例优选的范围是 25~75%，更优选的是 30~70%，进一步优选的是 35~65%，最优选的是 40~60%。二氯甲烷是卤代烃的代表。

两种或多种有机溶剂可以联合使用。

溶液可以按通常的方法制备，而不用冷溶法。通常的制备法是指在温度不低于 0℃（常温或加热）的条件下制备溶液。可以采用通常溶剂浇铸法制备胶液的方法和设备来制备上述溶液。采用通常方法制备溶液最好以卤代烃（特别是二氯甲烷）为有机溶剂。

制备溶液使纤维素酯的含量调节到 10~40 重量%。纤维素酯的含量更好是 10~30 重量%。可以任选地向有机溶剂中加入添加剂（见下面所述）。

可以将纤维素酯和有机溶剂在常温下（0~40℃）一同搅拌，制备溶液。高浓度溶液优选在加热和升压下可以制备。具体讲，纤维素酯和有机溶剂放入一个密闭容器中，在升温和增压下搅拌，温度高于溶剂在常压下的沸点，而低于它在所述高压下的沸点。加热温度通常不低于 40℃。优选在 60~200℃，最优选的范围是 80~110℃。

组份可以预先初步分散，并将粗分散物置于容器中。组份也可以连续加入容器中。容器应备有搅拌装置。容器中的压力可用注入惰性气体如氮气来提高。压力也可以是溶剂加热气化形成的蒸气压。而且，可以在容器密闭后加压下，注入上述组份。

该容器最好采用外加热，例如采用夹套型加热设备加热容器。并且，板式加热器可以放在容器的外侧。更进一步，加热液体可以在容器外部的管中循环。

优选用置于容器内部的搅拌桨搅拌组份。搅拌桨的长度应接近容器的内壁。优选在搅拌桨的末端加上刮翼，以刮去沿容器壁滞留的溶液。

该容器可以装有仪器如压力计（manometer）和温度计。组份在容器内溶解在溶剂中。制备的胶液在容器中冷却，或者将胶液取出后冷却。胶液可用热交换器冷却。

溶液可以采用冷溶法制备。按照冷溶法，纤维素酯可以溶解到各种有机溶剂（除卤代烃外）中，在这些有机溶剂中纤维素酯不能按常规方法溶解。即使纤维素酯能够被溶解在一种有机溶剂（如卤代烃）中，冷溶法也可以更快地制备溶液。而且用冷溶法制备的溶液可以得到双折射率高的纤维素酯膜。

在冷溶法的第一阶段，在室温下边搅拌边将纤维素酯逐渐加到一种

有机溶剂中。

纤维素酯的量在混合物中占 10~40 重量%，最好是 10~30 重量%。可以任选地在混合物中加入添加剂。

在第二阶段，混合物被冷却到-100~-10℃，优选-80~-10℃，更优选-50~-20℃，最优选-50~-30℃。可用干冰/甲醇浴（-75℃）冷却混合物，或在冷却的二乙二醇溶液中（-30~-20℃）进行冷却。在冷却阶段，纤维素酯和溶剂渐渐凝固。

冷却速率优选快于每分钟 4℃，更优选快于每分钟 8℃，最优选快于每分钟 12℃。冷却速率越快越好。但是理论上冷却速率的上限是每秒 10000℃，技术冷却速率的上限是每秒 1000℃，实际冷却速率的上限是每秒 100℃。冷却速率意味着在完成冷却阶段中，在所用时间内的温度变化。温度变化指冷却阶段的初始温度与终了温度的差值。

然后，将该混合物加热到 0~200℃，优选 0~150℃，更优选 0~120℃，最优选 0~50℃，以便将纤维素酯溶解到溶剂中。混合物可以保持在室温下加热。混合物也可以在一种热浴上加热。

加热速度优选快于每分钟 4℃，更优选快于每分钟 8℃，最优选快于每分钟 12℃。加热速率越快越好。

但是理论上加热速率的上限是每秒 10000℃，技术加热速率的上限是每秒 1000℃，实际加热速率的上限是每秒 100℃。加热速率是指着在完成加热阶段中，在所用时间内的温度变化。温度变化指加热阶段的初始温度与终了温度的差值。

上述胶液形成一种均匀的溶液。如果纤维素酯没有充分溶解，可以重复冷却和加热过程。用眼睛观察纤维素酯是否完全溶解。

采用冷溶法时，最好在密闭容器中进行，以防止水污染，因为在冷却阶段会有露滴凝结形成。可采用在冷却阶段加压、加热阶段降压的方法来缩短加热和冷却阶段所花时间。

在使用乙酸纤维素（乙酸含量 60.9%，聚合物的平均黏度：299）的情况下，用冷溶法将其溶解到乙酸甲酯中，形成 20 重量%的溶液，该溶液有假溶胶相，其转变点在 33℃左右，可用差热扫描仪（DSC）测定。低于转变温度，该溶液形成均匀的凝胶。因此，该溶液应在高于转变点温度下储存，最好是高于该转变点温度 10℃。假性溶胶相的转变温度依赖于在纤维素酯中结合的乙酸平均含量、聚合物的平均黏度、胶液的浓度以及所使用的有机溶剂的性质。

纤维素酯膜可以用纤维素酯溶液（胶液）按溶剂浇铸法制成。

胶液被浇铸在鼓或框的表面，溶剂挥发后就形成了膜。在胶液浇铸前，将胶液的浓度调节到固体含量为 18~35 重量%。鼓或框的表面应抛光成镜面。鼓或框用作支撑物。在溶剂浇铸法中，浇铸和干燥过程可按下列专利中所述：美国专利 No.2,336,310、2,367,603、2,492,078、2,492,977、2,492,978、2,607,704、2,739,906、2,739,070；英国专利 No. 640,731、736,892；日本特许公报 No.45(1970)-4554、49(1974)-5614；日本公开特许 No.60(1985)-176834、No.60(1985)-203430、62(1987)-115035。

在胶液浇铸到鼓或框表面时，后者的表面温度最好不高于 10℃。胶液浇铸后，胶液最好用空气干燥至少 2 秒钟。从鼓或框的表面上剥下形成的膜，该膜可以进一步用空气干燥以除去膜中残留的溶剂。所用空气的温度由 100℃逐渐升至 160℃。上述方法在日本特许公报 No.5(1993)-17844 中有描述。按此法，可缩短浇铸和剥膜时间。该方法要求胶液可在鼓或框的表面温度下析出凝胶。按本发明制成的胶液满足这一要求。

纤维素酯膜的厚度优选为 40~120 μm，最优选为 70~100 μm。

可以向纤维素酯膜中加入增塑剂，以提高膜的机械强度。增塑剂还有缩短干燥时间的作用。通常用磷酸酯和羧酸酯作为增塑剂。磷酸酯的例子包括磷酸三苯酯（TPP）和磷酸三甲苯酯（TCP）。羧酸酯的例子包括邻苯二甲酸酯和柠檬酸酯。邻苯二甲酸酯的例子包括邻苯二甲酸二甲

酯 (DMP)、邻苯二甲酸二乙酯 (DEP)、邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)、邻苯二甲酸二辛酯 (DOP)、邻苯二甲酸二苯酯 (DPP)、邻苯二甲酸二乙基己基酯 (DEHP)。柠檬酸酯的例子有三乙基 O-乙酰柠檬酸酯 (OACTE)、三丁基 O-乙酰柠檬酸酯 (OACTB)。其它羧酸酯的例子包括：丁基油酸酯、甲基乙酰基蓖麻醇酸酯、二丁基癸二酸酯和各种偏苯三酸酯。优选邻苯二甲酸酯增塑剂 (DMP、DEP、DBP、DOP、DPP、DEHP)，其中特别优选 DEP 和 DPP。

增塑剂的量较好是相当于纤维素酯的 0.1~25 重量%，更好是 1~20 重量%，最好是 3~15 重量%。

抗老化剂（即抗氧化剂、过氧化物分解剂、自由基抑制剂、金属钝化剂、除氧剂）或防紫外线剂也可以加到纤维素酯膜中。日本公开特许 No.3(1991)-199201、5(1993)-197073、5(1993)-197073、5(1993)-194789、5(1993)-271471 和 6(1994)-107854 描述了抗老化剂。抗老化剂优选占制备的溶液（胶液）量的 0.01~1 重量%，更优选是 0.01~0.2 重量%。如果该量少于 0.01 重量%，抗老化剂的作用将不足。如果其量超过 1 重量%，抗老化剂将会从膜表面析出。羟基甲苯丁酸酯 (BHT) 是特别理想的抗老化剂。在日本公开特许 No.7(1995)-1056 中描述了防紫外线剂。

通常认为乙酸含量平均为 55.0~58.0% 的乙酸纤维素，在溶液的稳定性和膜的物理性质方面，不如乙酸平均含量高于 58% 的三乙酸纤维素。但是，在使用羟基甲苯丁酸酯等抗老化剂时，该问题基本得到解决。

### 透明基片的表面处理

在偏振光膜侧面的透明基片的表面可以进行表面处理，以改进偏振光膜和透明基片之间的粘合性。表面处理包括电晕放电处理、辉光放电处理、火焰处理、酸处理、碱处理和紫外线照射处理。

电晕放电处理和辉光放电处理可以采用工业用放电设备进行。

放电处理最好在蒸汽存在下进行。蒸汽分压优选是 10~100%，更优选的范围是 40~90%。放电处理最好在将膜预热后进行。预热温度优选超过 50℃，更优选高于 70℃，以高于 80℃为最好。预热温度的高限是纤维素酯的玻璃化温度。

辉光放电处理的真空度优选是 0.005~20 托，更优选是 0.02~2 托。辉光放电的电压优选是 500~5000 伏，更优选是 500~3000 伏。辉光放电的频率优选是 50 Hz~20MHz，更优选是 1 kHz~1 MHz。辉光放电的强度优选是 0.01~5 kV·A·min/m<sup>2</sup>，更优选是 0.15~1 kV·A·min/m<sup>2</sup>。

上述的膜在放电处理后应立即冷却。

火焰处理的重要因素是可燃气体（天然气或丙烷）与空气的比例。该体积比例优选是 1: 13~1: 21，更优选是 1: 14~1: 20。按膜表面计算，火焰处理的能量优选是 1~50 kcal/m<sup>2</sup>。膜表面到内焰顶的距离优选少于 4 厘米。

酸处理优选使用无机酸，如盐酸、硫酸或硝酸。碱处理优选使用碱金属原子的氢氧化物，如氢氧化钠和氢氧化钾。酸、碱处理是将膜（粘有偏振光膜的一侧）浸入酸或碱的水溶液中进行。膜浸入酸、碱溶液的时间优选是 30 秒~10 分钟。在膜浸入溶液之后，最好用水清洗。

紫外线照射处理时，紫外线波长优选是 220~380 nm。紫外线照射强度优选是 20~10000 mJ/cm<sup>2</sup>，更优选是 50~2000 mJ/cm<sup>2</sup>，最好是 100~1500 mJ/cm<sup>2</sup>。

应首选酸或碱处理。因为根据本发明，透明基片是用纤维素酯膜制造的，酸或碱处理可以有皂化处理的作用。

膜的另一侧（在其上是定向层或光学各向异性层）最好不进行表面处理。在膜上形成光学各向异性层后，层和膜的叠合层仅使膜的一面（黏附偏振光膜的一面）浸入酸或碱溶液中，进行酸或碱处理。

最好进行凝胶衬里处理以改善透明基片和定向层或光学各向异性层



之间的粘合性。凝胶衬里层的厚度优选是  $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ ，更优选是  $0.02 \sim 0.5 \mu\text{m}$ ，最优选是  $0.05 \sim 0.2 \mu\text{m}$ 。

## 定向层

可用下列方法形成定向层：摩擦处理有机化合物（最好是一种聚合物）；倾斜蒸发（oblique evaporation）无机化合物；形成微槽层（micro groove layer）；或按照 Langmiur-Blodgett 方法激发处理有机化合物（即  $\omega$ -二十三烷酸、氯化双十八烷基甲胺、硬脂酸甲酯）。并且，定向层的定向作用可用对该层施加一个电场或磁场来激活，或用光线照射来激活。定向层最好用摩擦聚合物来形成，摩擦处理时可使用纸或布沿着某一方向摩擦该层数次。

按照演示模式测定定向层聚合物。对于在液晶管中大多数棒状液晶分子基本上是垂直定向的模式（即 VA，OCB 或 HAN 等模式），使用能基本上水平定向液晶分子的定向层。对于在液晶管中大多数棒状液晶分子基本上成水平定向的模式（即对于 STN 类模式），使用能够基本上垂直定向液晶分子的定向层。而对于在液晶管中大多数棒状液晶分子基本上是倾斜排列的模式（如 TN 模式），使用能够倾斜定向液晶分子的定向层。

上面的许多文献中讨论了上述定向层中的聚合物，在相应的各种显示模式中使用盘状液晶分子作为光学补偿层。

定向层中的聚合物可以进行交联，以提高定向层的机械强度。可向聚合物中导入交联基团并在交联基团间发生反应，使聚合物交联。日本公开特许 No.8(1996)-338913 公开了定向层中聚合物的交联方法。

定向层的厚度优选是  $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ ，更优选是  $0.05 \sim 1 \mu\text{m}$ 。

使用定向层将液晶分子定向后，固定并保持这种定向，以形成光学各向异性层，那么光学各向异性层可以转移到基片上。定向和固定后的

液晶分子，在没有定向层时也可以保持这种定向。因此，在椭圆形偏振板中定向层不是必须的，而制备使用液晶分子的椭圆形偏振板时定向层是必须的。

### 光学各向异性层

光学各向异性层是由液晶分子制成的。

液晶分子优选为棒状液晶分子或盘状液晶分子。特别优选盘状液晶分子。

棒状液晶分子包括：甲亚胺、氧化偶氮化物、氰基联苯、氰基苯酯、苯甲酸酯、苯基环己烷碳酸酯、氰基苯基环己烷、氰代苯基嘧啶、烷氧基代苯基嘧啶、苯基二恶烷、二苯乙炔、烯基环己基苯腈。而且，棒状液晶分子包括液晶聚合物，液晶聚合物的重复单元中有棒状液晶分子的结构。日本公开特许 No.5(1993)-53016 公开了使用液晶聚合物作为光学补偿层。

这种盘状液晶分子在各种文献中有所描述(C.Destrade 等, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 第 71 卷, 第 111 页(1981); Japan Chemical Society, Quarterly Chemical Review (日文), 第 II 部分, 第 5 章和第 10 章; B.Kohne 等, Angew. Chem. Soc. Chem. Comm., 第 1794 页(1985); J.Zhang 等, J. Am. Chem. Soc., 第 116 卷第 2655 页(1994))。在日本公开特许 No.8(1996)-27284 中, 描述了盘状液晶分子的聚合反应。

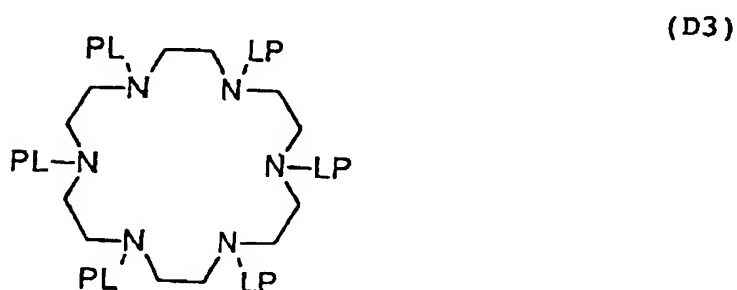
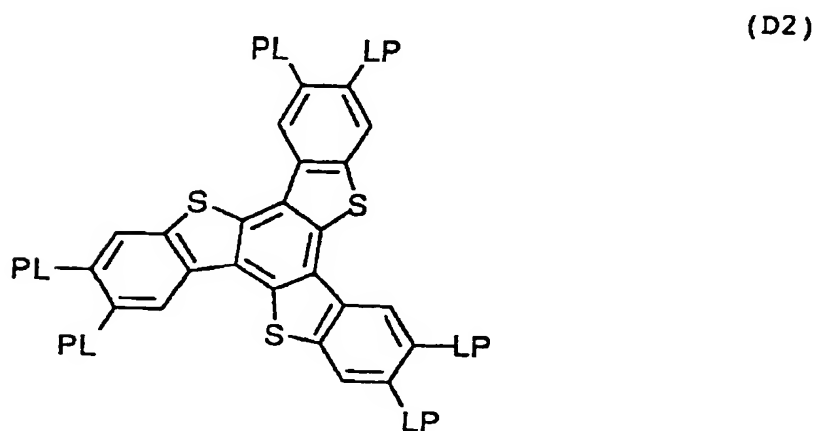
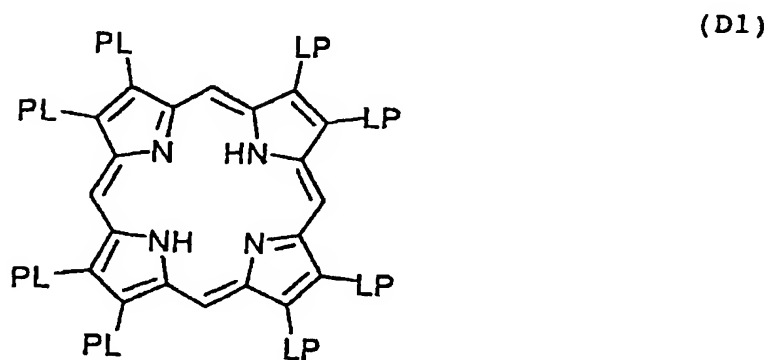
在盘状液晶分子的盘状内核上应连接有可聚合的基团, 以使这种化合物发生聚合反应。但是如果可聚合基团直接连接到盘状内核上, 在聚合反应中很难保持定向。因此, 在盘状内核与可聚合基团之间导入连接基团。所以, 优选的具有聚合基团的这种盘状液晶分子是以下列分子式

(I) 所代表的化合物:

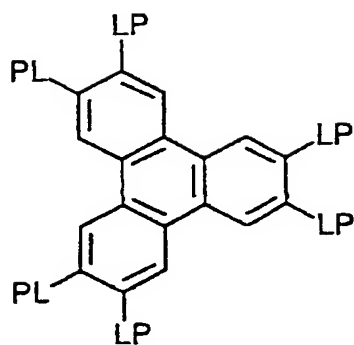


在式 (I) 中, D 是盘状内核; L 是两价连接基团; P 是可聚合基团; n 为 4 到 12 的整数。

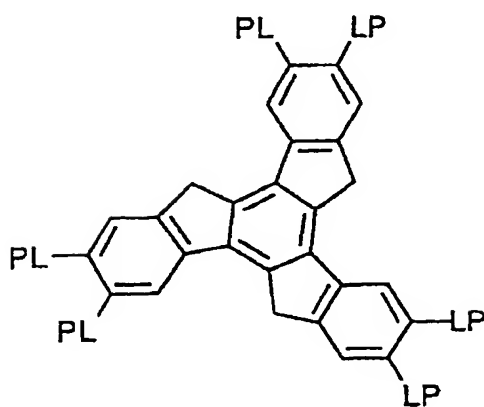
盘状内核 (D) 的例子如下所示。在这些例子中, LP (或 PL) 是指二价连接基团 (L) 和可聚合基团 (P) 的联合。



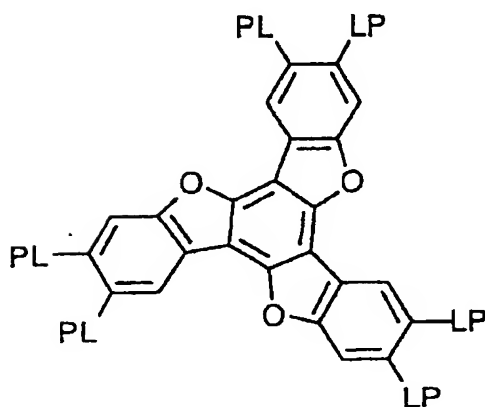
(D4)



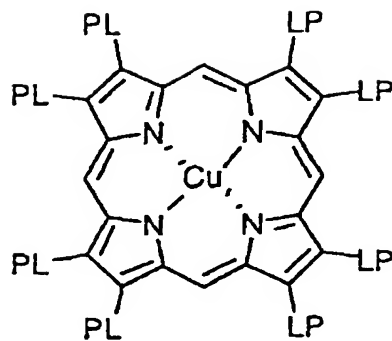
(D5)



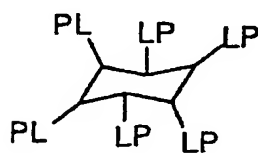
(D6)



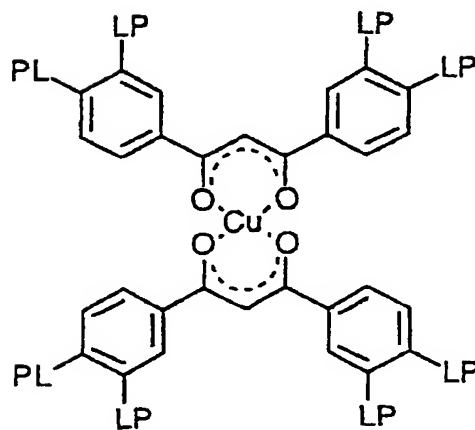
(D7)



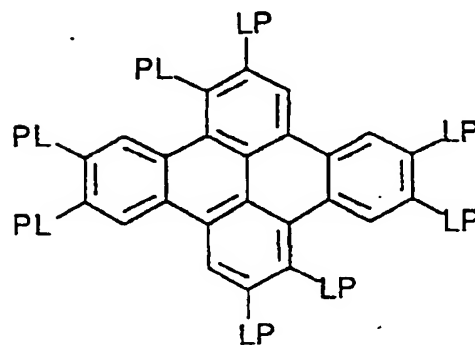
(D8)



(D9)

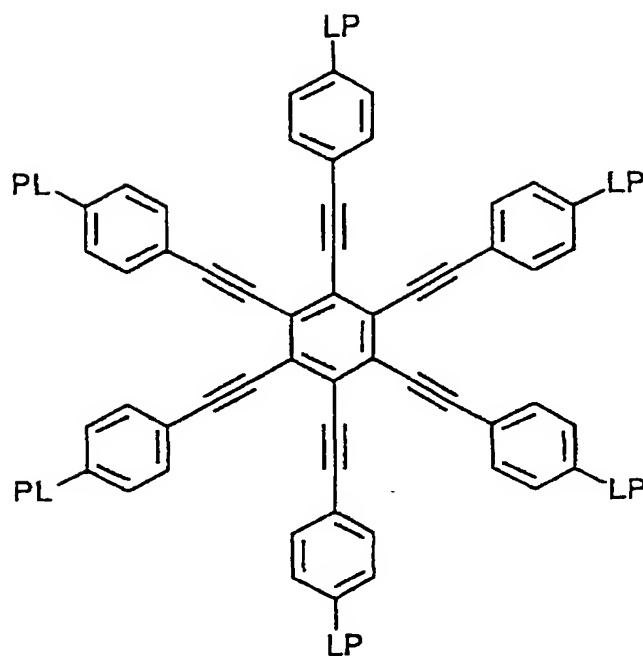


(D10)

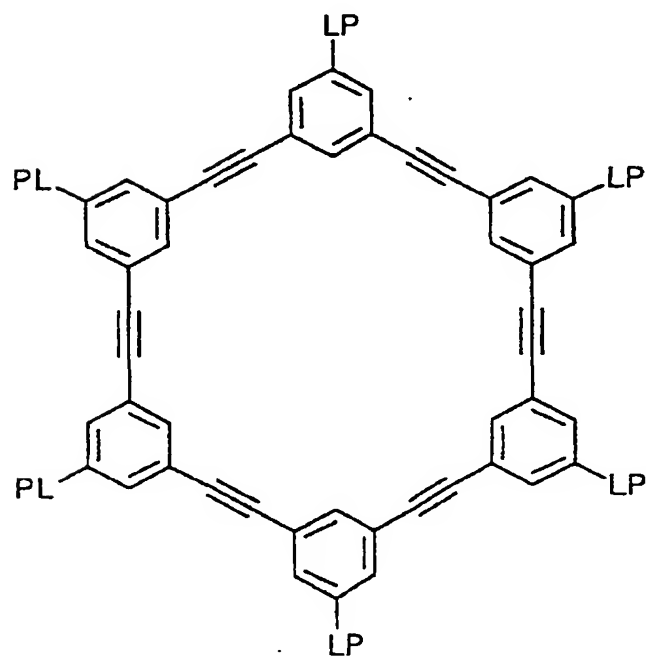


01.09.13

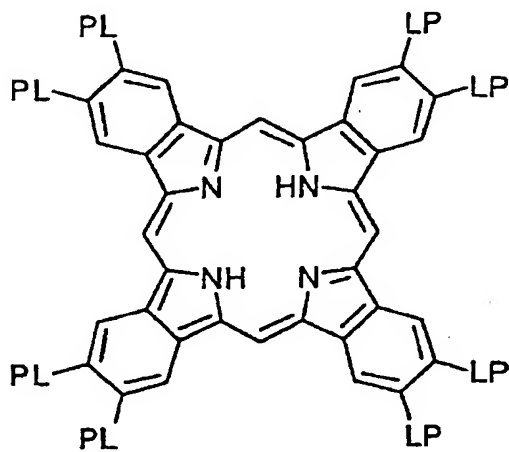
(D11)



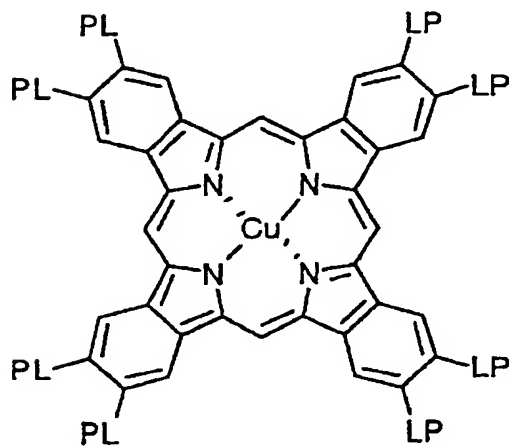
(D12)



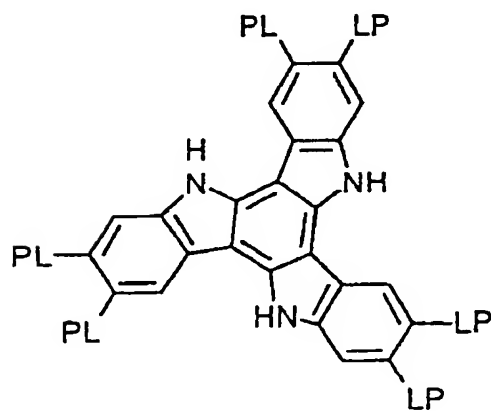
(D13)



(D14)



(D15)



在式 (I) 中, 二价连接基团 (L) 优选是从亚烷基、烯基、芳基、-CO-、-NH-、-O-、-S-以及它们的结合中选择。更优选 L 是一个两价连接基团, 并从至少由从亚烷基、烯基、芳基、-CO-、-NH-、-O-、-S-组成的组中选择。最优选 L 是一个两价连接基团, 并从至少由亚烷基、烯基、芳基、-CO-、-O-组成的组中选择。所述的亚烷基优选具有 1~12 个碳原子。所述的烯基优选具有 2~12 个碳原子。所述的芳基优选具有 6~10 个碳原子。亚烷基、烯基和芳基可以有取代基 (如烷基、卤素原子、氰基、烷氧基和酸基。)

二价连接基团 (L) 的例子如下所示。在这些例子中, 左侧联结到盘状内核 (D) 上, 右侧联结到可聚合的基团 (P) 上。AL 指亚烷基或烯基; AR 指一个芳基。

L1: -AL-CO-O-AL-

L2: -AL-CO-O-AL-O-

L3: -AL-CO-O-AL-O-AL-

L4: -AL-CO-O-AL-O-CO-

L5: -CO-AR-O-AL-

L6: -CO-AR-O-AL-O-

L7: -CO-AR-O-AL-O-CO

L8: -CO-NH-AL-

L9: -NH-AL-O-

L10: -NH-AL-O-CO-

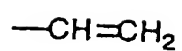
L11: -O-AL-

L12: -O-AL-O-

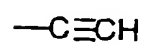


- L13: -O-AL-O-CO-
- L14: -O-AL-O-CO-NH-AL-
- L15: -O-AL-S-AL-
- L16: -O-CO-AL-AR-O-AL-O-CO-
- L17: -O-CO-AR-O-AL-CO-
- L18: -O-CO-AR-O-AL-O-CO-
- L19: -O-CO-AR-O-AL-O-AL-O-CO-
- L20: -O-CO-AR-O-AL-O-AL-O-AL-O-CO-
- L21: -S-AL-
- L22: -S-AL-O-
- L23: -S-AL-O-CO-
- L24: -S-AL-S-AL-
- L25: -S-AR-AL-

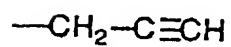
可聚合基团 (P) 由聚合反应来确定。可聚合基团的例子如下所示:



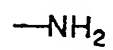
(P1)



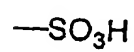
(P2)



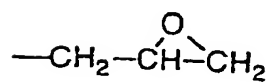
(P3)



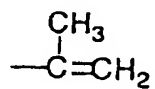
(P4)



(P5)



(P6)



(P7)

$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	(P8)
$-\text{N}=\text{C}=\text{S}$	(P9)
$-\text{SH}$	(P10)
$-\text{CHO}$	(P11)
$-\text{OH}$	(P12)
$-\text{CO}_2\text{H}$	(P13)
$-\text{N}=\text{C}=\text{O}$	(P14)
$-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_2\text{H}_5$	(P15)
$-\text{CH}=\text{CH}-n-\text{C}_3\text{H}_7$	(P16)
$-\text{CH}=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_3$	(P17)
$-\overset{\text{O}}{\underset{\text{CH}_2}{\text{CH}}}-\text{CH}_2$	(P18)

可聚合基团 (P) 优选是一个不饱和可聚合基团 (P1、P2、P3、P7、P8、P15、P16、P17) 或一个环氧基团 (P6、P18), 更优选是一个不饱和和可聚合基团, 最优选是一个烯键式不饱和基团 (P1、P7、P8、P15、P16、P17)。

在式 (I) 中  $n$  是一个 4~12 的整数, 由盘状内核 (D) 的化学结构确定。在 L 和 P 联合体中可以彼此不同, 但是最好是相同的。

在联合体中可以有两个或多个盘状液晶分子。例如, 非可聚合的盘状液晶化合物可以与上述可聚合的盘状液晶化合物联合使用。非可聚合的盘状液晶化合物由下式 (II) 代表:



在式 (II) 中, D 是一个盘状内核; L 是一个二价连接基团; R 是一个烷基或氢;  $n$  是一个 4~12 的整数。

该盘状内核 (D) 的例子与可聚合的盘状液晶化合物中的 D 的例子相同, 只是 LP (或 PL) 改变成 LR (或 RL)。

二价连接基团 (L) 的例子与可聚合的盘状液晶化合物中的 L 的例子相同。

烷基 (R) 优选具有 1~40 个碳原子, 更优选具有 1~30 个碳原子。一个链结构的烷基基团优选是环烷基基团。优选使用正构烷基基团, 而非带支链的烷基基团。R 最好是氢或一个有 1~30 个碳原子的正构烷基。

将含有液晶分子、聚合引发剂 (见下述) 和其它任选的化合物 (如增塑剂、单体、表面活性剂、纤维素酯、1,3,5-三丫噁化合物、一种手性试剂) 的溶液涂在定向层上, 可形成光学各向异性层。

上述溶液优选用有机溶剂制备。所用有机溶剂的例子包括酰胺 (如二甲基甲酰胺)、亚砷 (如二甲亚砷)、杂环化合物 (如吡啶)、烃 (如苯、环己烷)、卤代烷 (如氯仿、二氯甲烷)、酯 (如乙酸甲酯、乙酸丁酯)、酮 (如丙酮、甲乙酮) 和醚 (如四氢呋喃、1,2-二甲氧基乙烷)。其中卤

代烷和酮更为优选。可以联合使用两种或更多的有机溶剂。

溶液可按照常规涂敷方法进行涂敷（如挤压涂敷法、直接照相凹版印刷涂敷法、逆向照相凹版印刷涂敷法、模涂敷法）。

优选液晶分子的定向成基本均一的定向，更优选是在保持该定向的同时予以固定。液晶分子优选用聚合反应进行固定。这种聚合反应可分成使用热聚合引发剂的热聚合反应和使用光聚合引发剂的光聚合反应两类。优选光聚合反应。

光聚合反应引发剂的例子包括： $\alpha$ -碳基化合物（如美国专利 No.2,367,661、2,367,670 中所述）、偶姻醚化合物（美国专利 No.2,448,828 中所述）、 $\alpha$ -羟取代的偶姻醚化合物（如美国专利 No.2,722,512 中所述）、多环醌化合物（如美国专利 No.2,951,758、3,046,127 中所述）、三芳基咪唑与对氨基苯基酮的结合物（如美国专利 No.3,549,367 中所述）、 $\gamma$ 啉或吩嗪化合物（如日本公开特许 No.60(1985)-105667 和美国专利 No.4,239,850 中所述）、氧杂重氮化合物（如美国专利 No.4,212,970 中所描述）。

以涂层涂敷溶液中的固体含量计，光聚合引发剂的量优选为 0.01~20 重量%，更优选是 0.5~5 重量%。

光聚合的光照优选采用紫外线进行。曝光能量优选为 20  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ ~50  $\text{J}/\text{cm}^2$ ，更优选为 100  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ ~800  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。可以边加热边进行光照，以加速光聚合反应。

光学各向异性层的厚度优选为 0.1~10  $\mu\text{m}$ ，更优选为 0.5~5  $\mu\text{m}$ ，最优选为 1~5  $\mu\text{m}$ 。有时，光学各向异性层的厚度相对较厚（如 3~10  $\mu\text{m}$ ），以便对应于液晶管的模式而获得较高的光学各向异性。

## 液晶显示器

可以将椭圆形偏振光板用于所述各种显示模式的液晶管中，如 TN

(扭转向列)型、IPS(平面转换)型、FLC(铁电液晶)型、OCB(光学补偿曲线)型、STN(超级扭转向列)型、VA(垂直定向)型、GH(客主, Guest Host)型和 HAN(混合定向向列)型。本发明的椭圆形偏振光板可以用于上述显示方式的液晶显示器中。

### **实施例 1**

#### **透明基片制备**

将 45 重量份乙酸纤维素(乙酸平均含量: 60.9%)、1.35 重量份延迟增强剂(4)、232.72 重量份二氯甲烷以及 42.57 重量份甲醇和 8.50 重量份正丁醇在室温下混合成溶液。

所得溶液(胶液)用带式流铸机(有效长度 6 米)浇铸到一条带子上。所制成膜的干膜厚度为 100 微米。

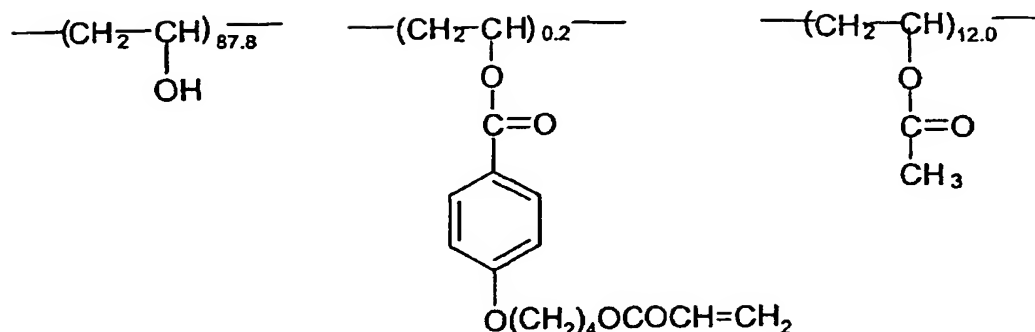
Rth 延迟值 用偏振光椭圆计(M-150, Japan Spectrum Co., Ltd)在波长 550nm 处测量。Rth 延迟值 为 80nm。

#### **取向层成型**

在透明基片上形成厚度为 0.1 微米的明胶底涂层。

将下式所示的变性聚乙烯醇的水溶液涂在底涂层上, 在 80℃下风干。打磨处理后形成取向层。

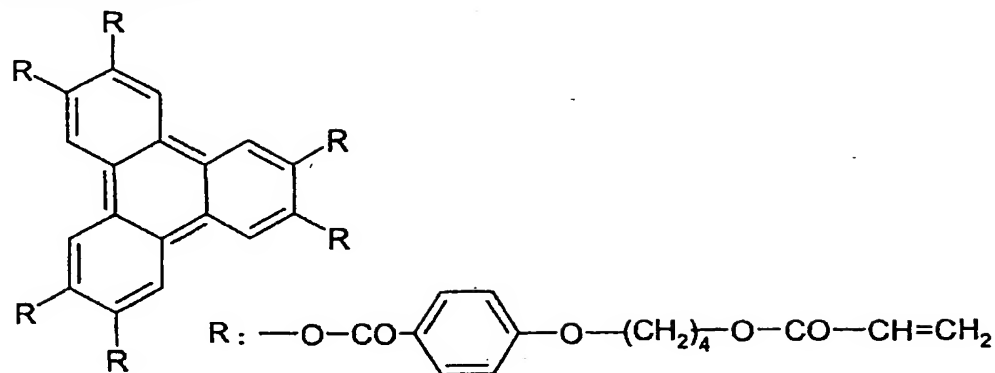
## 变性聚乙烯醇



## 光学各向异性层成型

在 3.43g 甲乙酮中，溶入 1.8g 下述盘状（discotic）液晶化合物、0.2g 用环氧乙烷（V#360，大阪有机化学株式会社制造）改性的三羟甲基丙烷丙烯酸三酯、0.04g 乙酸丁酸纤维素（CAB531-1.0，Eastman Chemical 出品）、0.06g 光聚合引发剂（Irgacure 907，汽巴-加基出品）和 0.02g 增感剂（sensitizer）（Kayacuree DETX，日本化药公司出品），制成涂层溶液。用#3 饶线棒将涂层溶液涂布在取向层上。所得的薄片粘接到金属框架上，在恒温箱中 120℃加热 3 分钟使盘状液晶化合物排列整齐。用 120W/cm 高压汞灯所产生的紫外光在 120℃下照射薄片 1 分钟，将盘状液晶化合物上的乙烯基基团聚合，而将液晶化合物排列的序列固定下来。然后将薄片冷却到室温。

## 盘状液晶分子



该光学各向异性层的厚度为 1.0 微米。沿打磨方向测量由透明基片  
和该光学各向异性层组成的叠片的延迟值。该光学各向异性层的光轴平  
均倾角为  $14^\circ$ 。薄片的 Rth 延迟值为 154nm。

## 透明基片的表面处理

将透明基片与光学各向异性层的叠片在  $50^\circ\text{C}$  下，浸入 1.5N 的氢氧化钠溶液 3 分钟。然后，将该叠片在室温下水池中用水清洗。用 1.5N 的硫酸溶液中和该叠片，再次将该叠片室温下水池中用水清洗。 $100^\circ\text{C}$  下风干叠片。如此，透明基片的背面（即没有光学各向异性层的那面）被皂化处理。

## 透明保护膜制备

将 100 微米的三乙酸纤维素膜（Fuji TAC, 富士写真株式会社制造）按上述的方法进行皂化处理而制得透明保护膜。该保护膜的 Rth 延迟值为 40nm。该保护膜的光轴基本平行于薄膜的法线（nominal line）方向，表明薄膜是光学单轴负性。

## 椭圆形偏振光板的制作

将聚乙烯醇膜拉伸，使其吸收碘而制备偏振膜。将薄片（包含基片



和光学各向异性层)的透明基片用聚乙烯醇粘合剂粘接到偏振膜的一面;同样用聚乙烯醇粘合剂将透明保护膜粘到偏振膜的另一面。偏振膜的光吸收轴平行于光学各向异性层的打磨方向。结果,盘状液晶化合物的对称分子轴的平均方向(指苯并[9,10]菲环的盘状平面的法线方向)投到薄膜平面上所得到的方向平行于偏振膜的光吸收轴。如此,制成椭圆形偏振光板。

将椭圆形偏振光板用丙烯酸粘合剂粘到玻璃板上,并在高温高压下进行老化处理。然后,在 90℃ 的恒温箱中放置 500 小时。接着检测椭圆形偏振光板。没有发现缺陷(如剥离、气泡、褶皱)。再将偏振光板在 90℃ 的恒温箱中放置 500 小时(总计 1000 小时)。然后,再对椭圆形偏振光板进行检测。结果没有发现缺陷(如剥离、气泡、褶皱)。

### 液晶显示器制作

在玻璃基质的 ITO 透明电极上形成聚酰亚胺取向膜(定向层),并打磨处理。将两个该类基材层叠,间隙为 5 微米,使一块定向层的打磨方向垂直于另一块定向层的打磨方向。将棒状液晶分子(ZL4792, Merck Japan)插入两个基材的叠层中间,形成液晶层。液晶分子的  $\Delta n$  为 0.0969。

将两块椭圆形偏振光板层叠在所制成的 TN 液晶管的两面,即制成液晶显示器。将光学各向异性层粘接到液晶管的基材上,使光学各向异性层的打磨方向反平行于液晶管的打磨方向。

将电压加载到液晶管上。光透过率用对比率表示(2V 为白,5V 为黑)。测量上、下、左、右方向上的对比度。而且,在 2V 至 5V 电压之间分 8 个色调,以确定引起可逆色调的角度。如此,能观察到具有不小于 10 的对比度和不会引起可逆色调的图象的观察角,其结果为沿上下方向 110°,沿左右方向 120°。

## 实施例 2

### 透明基片的表面处理

在实施例 1 中所制薄片（包含基片和光学各向异性层）的透明基片上，喷涂 1.5N 的氢氧化钠溶液（60℃）。用喷涂机将多余的溶液刮去。3 分钟后，将该薄片在室温下水池中用水清洗。用 1.5N 的硫酸溶液中和该薄片，再次将该薄片室温下水池中用水清洗。100℃下风干该薄片。如此，透明基片的背面（即没有光学各向异性层的那面）被皂化处理。

### 椭圆形偏振光板的制作

除了使用上述的薄片以外，椭圆形偏振光板的制作方法 with 实施例 1 相同。

将椭圆形偏振光板用丙烯酸粘合剂粘到玻璃板上，并在高温高压下进行老化处理。然后，在 90℃的恒温箱中放置 500 小时。接着检测椭圆形偏振光板，没有发现缺陷（如剥离、气泡、褶皱）。再将偏振光板在 90℃的恒温箱中放置 500 小时（总计 1000 小时）。然后，再对椭圆形偏振光板进行检测，结果没有发现缺陷（如剥离、气泡、褶皱）。

### 液晶显示器制作

除了使用上面所制作的椭圆形偏振光板外，采用实施例 1 的相同方法制作液晶显示器。

将电压加载到液晶管上。光透过率用对比率表示（2V 为白，5V 为黑）。测量上、下、左、右方向上的对比度。而且，在 2V 至 5V 电压之间分 8 个色调，以确定引起可逆色调的角度。如此，能观察到具有不小于 10 的对比度和不会引起可逆色调的图象的观察角，其结果为沿上下方向 110°，沿左右方向 120°。

### 实施例 3

#### 透明基片的表面处理

将实施例 1 中所制薄片（包含基片和光学各向异性层）的透明基片用固态电晕机（6KVA 型，Pillar 生产）进行电晕处理。处理速度为每分钟 20m，处理量为  $0.375\text{KV} \cdot \text{A} \cdot \text{min}/\text{m}^2$ ，放电频率 9.6KHz，电极和介电滚之间的的间隙为 1.6 毫米。如此，透明基片的背面（即没有光学各向异性层的那面）被电晕处理。

#### 椭圆形偏振光板的制作

除了使用上述的薄片以外，椭圆形偏振光板的制作方法 with 实施例 1 相同。

将椭圆形偏振光板用丙烯酸粘合剂粘到玻璃板上，并在高温高压下进行老化处理。然后，在  $90^\circ\text{C}$  的恒温箱中放置 500 小时。接着检测椭圆形偏振光板。没有发现缺陷（如剥离、气泡、褶皱）。再将偏振光板在  $90^\circ\text{C}$  的恒温箱中放置 500 小时（总计 1000 小时）。然后，再对椭圆形偏振光板进行检测。结果没有发现缺陷（如剥离、气泡、褶皱）。

#### 液晶显示器制作

除了使用上面所制作的椭圆形偏振光板外，采用实施例 1 的相同方法制作液晶显示器。

将电压加载到液晶管上。光透过率用对比率表示（2V 为白，5V 为黑）。测量上、下、左、右方向上的对比度。而且，在 2V 至 5V 电压之间分 8 个色调，以确定引起可逆色调的角度。如此，能观察到具有不小于 10 的对比度和不会引起可逆色调的图象的观察角，其结果为沿上下方向  $110^\circ$ ，沿左右方向  $120^\circ$ 。

#### 实施例 4

##### 透明基片的表面处理

将实施例 1 中所制薄片（包含基片和光学各向异性层）的透明基片在 115℃ 下用紫外线照射 2 分钟。光源为 1kW 的圆柱晶体高压汞灯。灯与透明基片之间的距离为 10 厘米，灯的宽度为 50 厘米，弧长为 30 厘米，紫外线的主要波长是 365nm，曝光量为 500mJ/cm<sup>2</sup>。如此，透明基片的背面（即没有光学各向异性层的那面）被紫外光照处理。

##### 椭圆形偏振光板的制作

除了使用上述的薄片以外，椭圆形偏振光板的制作方法 with 实施例 1 相同。

将椭圆形偏振光板用丙烯酸粘合剂粘到玻璃板上，并在高温高压下进行老化处理。然后，在 90℃ 的恒温箱中放置 500 小时。接着检测椭圆形偏振光板，没有发现缺陷（如剥离、气泡、褶皱）。再将偏振光板在 90℃ 的恒温箱中放置 500 小时（总计 1000 小时）。然后，再对椭圆形偏振光板进行检测，结果没有发现缺陷（如剥离、气泡、褶皱）。

##### 液晶显示器制作

除了使用上面所制作的椭圆形偏振光板外，采用实施例 1 的相同方法制作液晶显示器。

将电压加载到液晶管上。光透过率用对比率表示（2V 为白，5V 为黑）。测量上、下、左、右方向上的对比度。而且，在 2V 至 5V 电压之间分 8 个色调，以确定引起可逆色调的角度。如此，能观察到具有不小于 10 的对比度和不会引起可逆色调的图象的观察角，其结果为沿上下方向 110°，沿左右方向 120°。

## 实施例 5

### 透明基片制备

将 45 重量份乙酸纤维素（乙酸平均含量：60.9%）、1.35 重量份延迟增强剂（4）、2.75 重量份磷酸三苯酯（增塑剂）、2.20 重量份磷酸联苯二苯酯、232.72 重量份二氯甲烷以及 42.57 重量份甲醇和 8.50 重量份正丁醇在室温下混合成溶液。

所得溶液（胶液）用带式流铸机（有效长度 6 米）浇铸到一条带子上。所制成膜的干膜厚度为 100 微米。

Rth 延迟值和 Re 延迟值（Re retardation value）用偏振光椭圆计（M-150, Japan Spectrum Co., Ltd）在波长 550nm 处测量。Rth 延迟值为 240nm，Re 延迟值为 5nm。

### 取向层和光学各向异性层成型

除了使用上述的透明基片外，取向层和光学各向异性层采用实施例 1 的方法成型。

### 椭圆形偏振光板的制作

除了使用上述成型的层叠片外，用实施例 1 相同的方法制作椭圆形偏振光板。

### 液晶显示器制作

除了使用上面所制作的椭圆形偏振光板外，采用实施例 1 的相同方法制作液晶显示器。

将电压加载到液晶管上。光透过率用对比率表示（2V 为白，5V 为黑）。测量上、下、左、右方向上的对比度。而且，在 2V 至 5V 电压之间分 8 个色调，以确定引起可逆色调的角度。如此，能观察到具有不小

于 10 的对比度和不会引起可逆色调的图象的观察角，其结果为沿上下方向  $110^\circ$ ，沿左右方向  $120^\circ$ 。

## 实施例 6

### 透明基片制备

将 45 重量份乙酸纤维素（乙酸平均含量：60.9%）、1.01 重量份延迟增强剂（4）、0.34 重量份延迟增强剂（95）、2.75 重量份磷酸三苯酯（增塑剂）、2.20 重量份磷酸联苯二苯酯、232.72 重量份二氯甲烷以及 42.57 重量份甲醇和 8.50 重量份正丁醇在室温下混合成溶液。

所得溶液（胶液）用带式流铸机（有效长度 6 米）浇铸到一条带子上。所制成膜的干膜厚度为 100 微米。

Rth 延迟值和 Re 延迟值（Re retardation value）用偏振光椭圆计（M-150, Japan Spectrum Co., Ltd）在波长 550nm 处测量。Rth 延迟值为 240nm，Re 延迟值为 5nm。

### 取向层和光学各向异性层成型

除了使用上述的透明基片外，取向层和光学各向异性层采用实施例 1 的方法成型。

### 椭圆形偏振光板的制作

除了使用上述成型的层叠片外，采用实施例 1 相同的制作方法制作椭圆形偏振光板。

### 液晶显示器制作

除了使用上面所制作的椭圆形偏振光板外，采用实施例 1 的相同方法制作液晶显示器。

将电压加载到液晶管上。光透过率用对比率表示（2V 为白，5V 为黑）。测量上、下、左、右方向上的对比度。而且，在 2V 至 5V 电压之间分 8 个色调，以确定引起可逆色调的角度。如此，能观察到具有不小于 10 的对比度和不会引起可逆色调的图象的观察角，其结果为沿上下方向  $110^\circ$ ，沿左右方向  $120^\circ$ 。

### 实施例 7

#### 透明基片制备

将下面的组分放入混合罐中，加热和搅拌使各组分溶解，制成纤维素酯溶液。

纤维素酯溶液	
乙酸纤维素（乙酸平均含量：60.9%）	100 重量份
磷酸三苯酯（增塑剂）	7.8 重量份
磷酸联苯二苯酯（增塑剂）	3.9 重量份
二氯甲烷（第一溶剂）	300 重量份
甲醇（第二溶剂）	54 重量份
丁醇-1（第三溶剂）	11 重量份

而将下面的组分放入另一混合罐中，加热和搅拌使各组分溶解，制成延迟增强剂溶液。

延迟增强剂溶液	
延迟增强剂（4）	12 重量份
延迟增强剂（95）	4 重量份
二氯甲烷	80 重量份
甲醇	20 重量份

将纤维素酯溶液（474 重量份）和延迟增强剂溶液（22 重量份）混合，充分搅拌制成胶液（dope）。所制备的胶液含两种延迟增强剂，其含量以 100 重量份乙酸纤维素计，占 3 重量份。

将胶液浇铸到冷却至 0℃ 的鼓上，然后将所形成的含 70 重量%溶剂的膜从鼓上剥离下来。将薄膜宽度方向的两边用拉幅机钩（pin tenter）固定。当保持一定的距离从而使沿着宽度方向（对机器方向是横向）的拉伸比为 3% 时，含有 3 重量%~5 重量%溶剂的固定薄膜被干燥。薄膜在热处理机滚筒之间传送时进一步被干燥。在玻璃化转变温度高于 120℃ 的温度范围内，将沿着机器方向的拉伸比调节到基本为 0%（考虑到当薄膜从鼓上剥离下来时，沿机器方向的拉伸比为 4%），宽度方向对机器方向的拉伸比调节到 0.75。如此，制成厚度为 107 微米的乙酸纤维素薄膜。

所得乙酸纤维素薄膜（透明载体）的 Rth 延迟值和 Re 延迟值（Re retardation value）用偏振光椭圆计（M-150, Japan Spectrum Co., Ltd）在波长 550nm 处测量。Rth 延迟值为 79nm，Re 延迟值为 10nm。

#### 第一道底涂层的形成

将下述涂层溶液以 28ml/m<sup>2</sup> 的涂布量涂布在透明基片上，干燥后形成第一道底涂层。

---

#### 第一道底涂层涂层溶液

---

明胶	5.42 重量份
甲醛	1.36 重量份
水扬酸	1.60 重量份
丙酮	391 重量份
甲醇	158 重量份
二氯甲烷	406 重量份



水

12 重量份

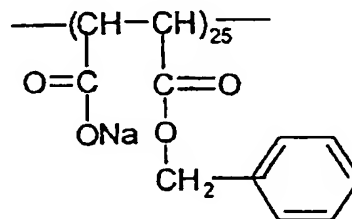
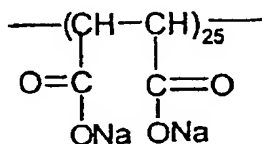
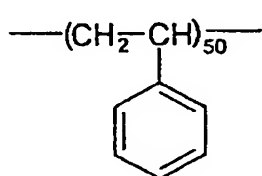
## 第二道底涂层的形成

将以下涂层溶液以  $7\text{ml/m}^2$  的涂布量涂布在第一底涂层上，干燥形成第二道底涂层。

## 第二道底涂层涂层溶液

下式所示的阴离子聚合物	0.79 重量份
柠檬酸独半乙酯	10.1 重量份
丙酮	200 重量份
甲醇	877 重量份
水	40.5 重量份

## 阴离子聚合物



## 背涂层的形成

将下述涂层溶液以  $25\text{ml/m}^2$  的涂布量涂布在第二道底涂层上，干燥后形成背涂层。

## 背涂层的涂层溶液

二乙酸纤维素（醋酸含量：55%）	6.56 重量份
------------------	----------

二氧化硅消光剂(颗粒平均直径: 1 微米)	0.65 重量份
丙酮	679 重量份
甲醇	104 重量份

### 取向层的成型

将例 1 所用的变性聚乙烯醇的水溶液涂布在第二底涂层上, 于 80℃ 下风干。涂层经打磨处理形成取向层。

### 光学各向异性层成型

在 3.43g 甲乙酮中, 溶入 1.8g 例 1 所用的盘状液晶化合物、0.2g 环氧乙烷 (V#360, 大阪有机化学株式会社制造) 改性的三羟甲基丙烷丙烯酸三酯、0.04g 乙酸丁酸纤维素 (CAB531-1.0, Eastman Chemical 出品)、0.06g 光聚合引发剂 (Irgacure 907, 汽巴-加基出品) 和 0.02g 光敏剂 (Kayacure DETX, 日本化药出品) 制成涂层溶液。用#3 绕线棒将涂层溶液涂布在取向层上。制得的薄片粘接到金属框架上, 在恒温箱中于 130℃ 加热 2 分钟, 使盘状液晶化合物排列整齐。用 120W/cm 高压汞灯所产生的紫外光在 130℃ 下照射薄片 1 分钟, 使盘状液晶化合物上的乙烯基基团聚合, 而将液晶化合物排列的序列固定下来。然后将薄片冷却到室温。

这个光学各向异性层的厚度为 1.0 微米。沿打磨方向测量透明基片和该光学各向异性层的叠片的延迟值。该光学各向异性层的光轴平均倾角为 15°。薄片的 Rth 延迟值为 139nm, Re 延迟值为 17nm。

### 透明基片的表面处理

将透明基片与光学各向异性层的叠片在 55℃ 下浸入 1.5N 的氢氧化钠溶液 2 分钟。然后, 将该薄片在室温下水池中用水清洗。用 0.1N 的硫

酸溶液在 30℃中和该薄片，再次将该薄片室温下水池中用水清洗。100℃下风干薄片。如此，透明基片的背面（即没有光学各向异性层的那面）被皂化处理。

### 椭圆形偏振光板的制作

将聚乙烯醇膜拉伸，使其吸收碘而制备偏振膜。将薄片（包含基片和光学各向异性层）的透明基片用聚乙烯醇粘合剂粘接到偏振膜的一面；同样用聚乙烯醇粘合剂将透明保护膜（Fuji TAC TD80U, Fuji Photo Film Co., Ltd.）粘到偏振膜的另一面。偏振膜的光吸收轴平行于光学各向异性层的打磨方向。结果，盘状液晶化合物的对称分子轴的平均方向（指苯并[9,10]菲环的盘状平面的法线方向）投到薄膜平面上所得到的方向平行于偏振膜的光吸收轴。如此，制成椭圆形偏振光板。

将椭圆形偏振光板用丙烯酸粘合剂粘到玻璃板上，并在高温高压下进行老化处理。然后，在 90℃的恒温箱中放置 500 小时。接着检测椭圆形偏振光板。没有发现缺陷（如剥离、气泡、褶皱）。再将偏振光板在 90℃的恒温箱中放置 500 小时（总计 1000 小时）。然后，再对椭圆形偏振光板进行检测。结果没有发现缺陷（如剥离、气泡、褶皱）。

### 液晶显示器的制作

除了使用上面所制作的椭圆形偏振光板外，采用实施例 1 的相同方法制作液晶显示器。

将电压加载到液晶管上。光透过率用对比率表示（2V 为白，5V 为黑）。测量上、下、左、右方向上的对比度。而且，在 2V 至 5V 电压之间分 8 个色调，以确定引起可逆色调的角度。如此，能观察到具有不小于 10 的对比度和不会引起可逆色调的图象的观察角，其结果为沿上下方向 110°，沿左右方向 120°。

## 实施例 8

### 透明基材的制备到取向层的成型

透明基片的制备和第一道底涂层、第二道底涂层、背涂层以及取向层的成型与实施例 7 中的方法一致。

### 光学各向异性层成型

在 3.43g 甲乙酮中，溶入 1.8g 实施例 1 所用的盘状液晶化合物、0.2g 环氧乙烷改性的三羟甲基丙烷丙烯酸三酯（V#360，大阪有机化学株式会社制造）、0.04g 乙酸丁酸纤维素（CAB531-1.0，Eastman Chemical 出品）、0.06g 光聚合引发剂（Irgacure 907，汽巴-加基出品）和 0.02g 光敏剂（Kayacure DETX，日本化药出品）制成涂层溶液。用#3 饶线棒将涂层溶液涂布在取向层上。制得的薄片粘接到金属框架上，在恒温箱中 130℃加热 2 分钟使盘状液晶化合物排列整齐。将薄片冷却到 100℃，用 120W/cm 高压汞灯所产生的紫外光照射薄片 1 分钟，使盘状液晶化合物上的乙烯基基团聚合，而将液晶化合物排列的序列固定下来。然后将薄片冷却到室温。

这个光学各向异性层的厚度为 1.2 微米。沿打磨方向测量透明基片和该光学各向异性层的叠片的延迟值。该光学各向异性层的光轴平均倾角为 18°。薄片的 Rth 延迟值为 160nm，Re 延迟值（Re retardation value）为 35nm。

### 透明基片的表面处理

将透明基片与光学各向异性层的叠片在 55℃下浸入 1.5N 的氢氧化钠溶液 2 分钟。然后，将该薄片在室温下水池中用水清洗。用 0.1N 的硫酸溶液在 30℃中和该薄片，再次将该薄片室温下水池中用水清洗。100

℃下风干薄片。如此，透明基片的背面（即没有光学各向异性层的那面）被皂化处理。

### 椭圆形偏振光板的制作

将聚乙烯醇膜拉伸，使其吸收碘而制备偏振膜。将薄片（包含基片和光学各向异性层）的透明基片用聚乙烯醇粘合剂粘接到偏振膜的一面；同样用聚乙烯醇粘合剂将透明保护膜（Fuji TAC TD80U, Fuji Photo Film Co., Ltd.）粘到偏振膜的另一面。偏振膜的光吸收轴平行于光学各向异性层的打磨方向。结果，盘状液晶化合物的对称分子轴的平均方向（指苯并[9,10]菲环的盘状平面的法线方向）投到薄膜平面上所得到的方向平行于偏振膜的光吸收轴。如此，制成椭圆形偏振光板。

将椭圆形偏振光板用丙烯酸粘合剂粘到玻璃板上，并在高温高压下进行老化处理。然后，在 90℃ 的恒温箱中放置 500 小时。接着检测椭圆形偏振光板。没有发现缺陷（如剥离、气泡、褶皱）。再将偏振光板在 90℃ 的恒温箱中放置 500 小时（总计 1000 小时）。然后，再对椭圆形偏振光板进行检测。结果没有发现缺陷（如剥离、气泡、褶皱）。

### 液晶显示器制作

除了使用上面所制作的椭圆形偏振光板外，采用实施例 1 的相同方法制作液晶显示器。

将电压加载到液晶管上。光透过率用对比率表示（2V 为白，5V 为黑）。测量上、下、左、右方向上的对比度。而且，在 2V 至 5V 电压之间分 8 个色调，以确定引起可逆色调的角度。如此，能观察到具有不小于 10 的对比度和不会引起可逆色调的图象的观察角，其结果为沿上下方向  $110^\circ$ ，沿左右方向  $120^\circ$ 。

## 说明书附图

图1

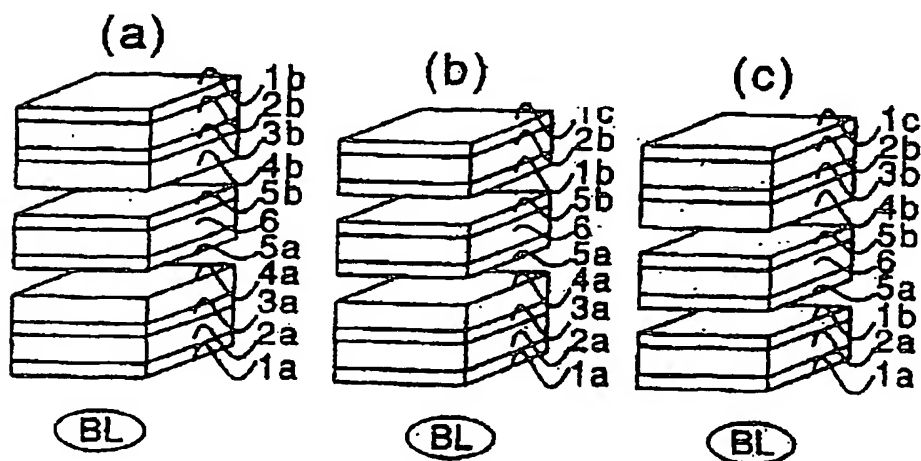


图2

